

10/558205

PCT/EP200 4 / 0 0 5 5 3 8

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 28 JUL 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 24 345.3
Anmeldetag: 27. Mai 2003
Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH,
Darmstadt/DE
Bezeichnung: Mesogene Verbindungen
IPC: C 07 D, C 09 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

646444

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

A 9161
06/00
EDV-L

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

Mesogene Verbindungen

Mesogene Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft mesogene Verbindungen mit wenigstens einem Tetrahydropyranring und ihre Verwendung in einem flüssigkristallinen Medium sowie ein die erfindungsgemäßen Verbindungen enthaltendes flüssigkristallines Medium, dessen Verwendung für elektrooptische Zwecke und dieses Medium enthaltende Anzeigen.

Flüssige Kristalle werden vor allem als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen verwendet, da die optischen Eigenschaften solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflusst werden können. Elektrooptische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann bestens bekannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen. Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise Zellen mit dynamischer Streuung, DAP-Zellen (Deformation aufergerichteter Phasen), Gast/Wirt-Zellen, TN-Zellen mit verdreht nematischer ("twisted nematic") Struktur, STN-Zellen ("super-twisted nematic"), SBE-Zellen ("superbirefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdreht nematische Struktur.

Die Flüssigkristallmaterialien müssen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien niedere Viskosität aufweisen und in den Zellen kurze Ansprechzeiten, tiefe Schwellenspannungen und einen hohen Kontrast ergeben.

Weiterhin sollten sie bei üblichen Betriebstemperaturen, d.h. in einem möglichst breiten Bereich unterhalb und oberhalb Raumtemperatur eine geeignete Mesophase besitzen, beispielsweise für die oben genannten Zellen eine nematische oder cholesterische Mesophase. Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, dass die Komponenten untereinander gut mischbar sind. Weitere Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, die dielektrische Anisotropie und die optische Anisotropie, müssen je nach

Zellentyp und Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Zellen mit verdreht nematicer Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

5

Beispielsweise sind für Matrix-Flüssigkristallanzeigen mit integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte (MFK-Anzeigen) Medien mit großer positiver dielektrischer Anisotropie, relativ niedriger Doppelbrechung, breiten nematischen Phasen, sehr hohem spezifischen Widerstand, guter UV- und Temperaturstabilität und geringem Dampfdruck erwünscht.

10

Derartige Matrix-Flüssigkristallanzeigen sind bekannt. Als nichtlineare Elemente zur individuellen Schaltung der einzelnen Bildpunkte können beispielsweise aktive Elemente (d.h. Transistoren) verwendet werden. Man spricht dann von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

15

1. MOS (Metal Oxide Semiconductor) oder andere Dioden auf Silizium-Wafer als Substrat.

20

2. Dünnschicht-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.

25

Die Verwendung von einkristallinem Silizium als Substratmaterial beschränkt die Displaygröße, da auch die modulartige Zusammensetzung verschiedener Teildisplays an den Stößen zu Problemen führt.

30

Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird als elektro-optischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt verwendet. Man unterscheidet zwei Technologien: TFT's aus Verbindungshalbleitern wie z.B. CdSe oder TFT's auf der Basis von polykristallinem oder amorphem Silizium. An letzterer Technologie wird weltweit mit großer Intensität gearbeitet.

35

Die TFT-Matrix ist auf der Innenseite der einen Glasplatte der Anzeige aufgebracht, während die andere Glasplatte auf der Innenseite die transparente Gegenelektrode trägt. Im Vergleich zu der Größe der Bildpunkt-Elektrode ist der TFT sehr klein und stört das Bild praktisch nicht. Diese Technologie kann auch für voll farbtaugliche Bilddarstellungen erweitert werden, wobei ein Mosaik von roten, grünen und blauen Filtern derart angeordnet ist, dass je ein Filterelement einem schaltbaren Bildelement gegenüber liegt.

Die TFT-Anzeigen arbeiten üblicherweise als TN-Zellen mit gekreuzten Polarisatoren in Transmission und sind von hinten beleuchtet.

Der Begriff MFK-Anzeigen umfasst hier jedes Matrix-Display mit integrierten nichtlinearen Elementen, d.h. neben der aktiven Matrix auch Anzeigen mit passiven Elementen wie Varistoren oder Dioden (MIM = Metall-Isolator-Metall).

Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z.B. Taschenfernseher) oder für hochinformativ Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- oder Flugzeugbau. Neben Problemen hinsichtlich der Winkelabhängigkeit des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren bei MFK-Anzeigen Schwierigkeiten bedingt durch nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristallmischungen [TOGASHI, S., SEKIGUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: A 210-288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, p. 141 ff, Paris; STROMER, M., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: Design of Thin Film Transistors for Matrix Addressing of Television Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige und es kann das Problem der "after image elimination" auftreten. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr

wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten. Insbesondere bei low-volt-Mischungen war es bisher nicht möglich, sehr hohe spezifische Widerstände zu realisieren. Weiterhin ist es wichtig, dass der spezifische Widerstand eine möglichst geringe Zunahme bei steigender Temperatur sowie nach Temperatur- und/oder UV-Belastung zeigt. Besonders nachteilig sind auch die Tieftemperatureigenschaften der Mischungen aus dem Stand der Technik. Gefordert wird, dass auch bei tiefen Temperaturen keine Kristallisation und/oder smektische Phasen auftreten und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität möglichst gering ist. Ferner ist für eine gute Bildqualität eines MFK-Displays ein hoher Wert der Voltage Holding Ratio (VHR, HR) - die ein Maß für die Abnahme der an einem Display-Bildpunkt angelegten Spannung während eines Zeitintervalls darstellt - erforderlich. Die MFK-Anzeigen aus dem Stand der Technik genügen somit nicht den heutigen Anforderungen.

Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach MFK-Anzeigen mit sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten auch bei tiefen Temperaturen und niedriger Schwellenspannung, die diese Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße zeigen.

Bei TN-(Schadt-Helfrich)-Zellen sind Medien erwünscht, die folgende Vorteile in den Zellen ermöglichen:

- . . . erweiterter nematischer Phasenbereich (insbesondere zu tiefen Temperaturen)
- Schaltbarkeit bei extrem tiefen Temperaturen (out-door-use, Automobil, Avionik)
- erhöhte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung (längere Lebensdauer)
- hohes $\Delta\epsilon$ für eine niedrige Schwellenspannung V_{th}

Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Medien ist es nicht möglich, diese Vorteile unter gleichzeitigem Erhalt der übrigen Parameter zu realisieren.

5

Bei höher verdrehten Zellen (STN) sind Medien erwünscht, die eine höhere Multiplexierbarkeit und/oder kleinere Schwellenspannungen und/oder breitere nematische Phasenbereiche (insbesondere bei tiefen Temperaturen) ermöglichen. Hierzu ist eine weitere Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes (Klärpunkt, Übergang smektisch-nematisch bzw. Schmelzpunkt, Viskosität, dielektrische Größen, elastische Größen) dringend erwünscht.

10

15

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Medien insbesondere für MFK-, IPS-, TN- oder STN-Anzeigen bereitzustellen, die verbesserte Eigenschaften beziehungsweise die oben genannten Nachteile nicht oder in geringerem Maße zeigen und vorzugsweise hohe Werte der dielektrischen Anisotropie und der Voltage Holding Ratio bei großer nematischer Phasenbreite aufweisen. Für diese Aufgabe werden mesogene Verbindungen mit entsprechenden Eigenschaften benötigt.

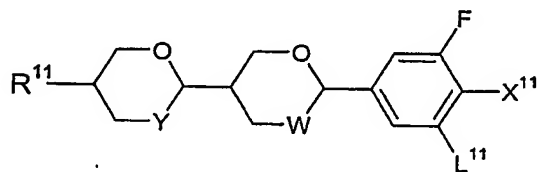
20

Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch die erfindungsgemäßen mesogenen Verbindungen gelöst wird.

25

Gegenstand der Erfindung sind somit mesogene Verbindungen der Formel I,

30



wobei

35

5 R¹¹ H, einen unsubstituierten oder mit Halogen einfach oder mehrfach substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CH=CH-, -O-, -CO-, -CO-O- oder -O-CO- so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;

10 X¹¹ F, Cl, -CN, -NCS, SF₅, Fluoralkyl oder Fluoralkoxy mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen oder Fluoralkenyl oder Fluoralkenyloxy mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet;

L¹¹ H oder F bedeutet; und

15 Y für O und W für CH₂ oder Y für CH₂ und W für O oder Y und W beide für CH₂ stehen.

20 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der Verbindungen der Formel I in flüssigkristallinen Medien. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein flüssigkristallines Medium mit wenigstens zwei mesogenen Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es wenigstens eine erfindungsgemäße Verbindung der Formel I enthält.

25 Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die
30 dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität und/oder dessen Klärpunkt zu optimieren.

35

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und eignen sich zur Bildung flüssigkristalliner Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch hohe Werte der dielektrischen Anisotropie bei zugleich relativ niedrigen Werten der optischen Anisotropie und guter Löslichkeit in nematischen Mischungen auch bei tiefen Temperaturen aus. Sie führen zu einer deutlichen Verbesserung der Tieftemperatur-Lagerstabilität. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

10

Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I sind solche, in denen der Substituent L^{11} F bedeutet.

15

Ferner sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I solche, in denen R^{11} einen geradkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 7 Kohlenstoffatomen bedeutet, d.h. mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 (Alkyl) beziehungsweise 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 (Alkenyl) Kohlenstoffatomen.

20

Besonders bevorzugt ist der Alkyl- beziehungsweise Alkenylrest unsubstituiert. Beispielhafte bevorzugte Reste R^{11} sind unter anderem Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, Vinyl, 1E-Propenyl, 2-Propenyl, 1E-Butenyl, 3-Butenyl, 1E-Pentenyl, 3E-Pentenyl, 1E-Hexenyl und 1E-Heptenyl.

25

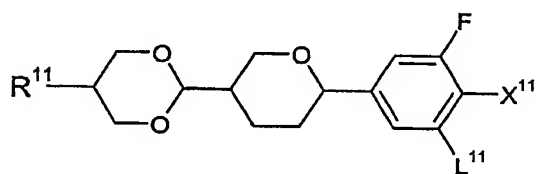
Verbindungen der Formel I mit verzweigter Flügelgruppe R^{11} können gelegentlich wegen einer noch besseren Löslichkeit in den üblichen, flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien. Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R^{11} sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentyloxy, 3-Methylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, 1-Methylhexyloxy, 1-Methylheptyloxy.

30

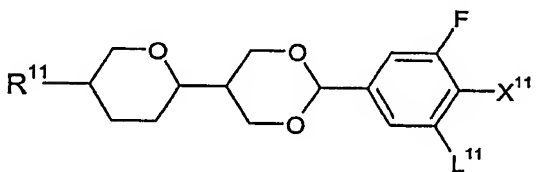
35

Weiter ist es bevorzugt, dass X^{11} in den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I F, Cl, -CN, OCF_3 oder $OCHF_2$ bedeutet. Besonders bevorzugt ist X^{11} F, OCF_3 oder $OCHF_2$, insbesondere F oder OCF_3 .

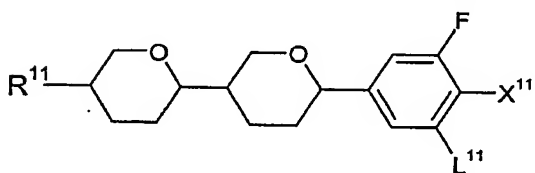
Die erfindungsgemäßen Verbindung der Formel I bilden drei ebenfalls bevorzugte Gruppen, die durch die Formeln IA, IB und IC dargestellt werden:



IA



IB

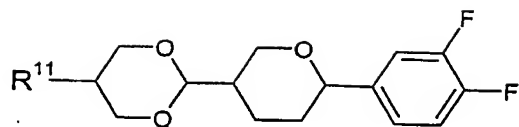


IC

Verbindungen der Formel IA leiten sich von der Formel I dadurch ab, dass Y für Sauerstoff und W für eine CH_2 -Gruppe steht. Verbindungen der Formel IB leiten sich von der Formel I dadurch ab, dass Y für eine CH_2 -Gruppe und W für Sauerstoff steht. In den Verbindungen der Formel IC sind sowohl Y als auch W in Formel I CH_2 -Gruppen. R^{11} , X^{11} und L^{11} haben die gleiche Bedeutung wie oben für Formel I und besitzen auch die oben angegebenen bevorzugten Bedeutungen.

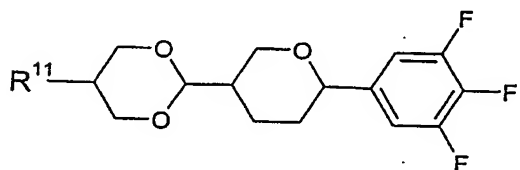
Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I beziehungsweise der Gruppen IA, IB und IC sind ausgewählt aus Verbindungen der Formeln I1 bis I30:

5

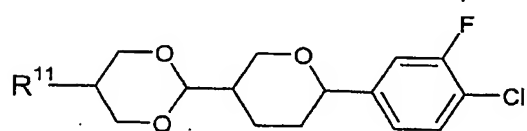


11

10

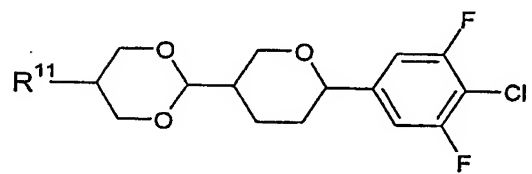


12



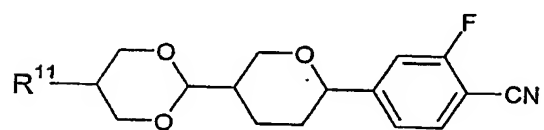
13

15



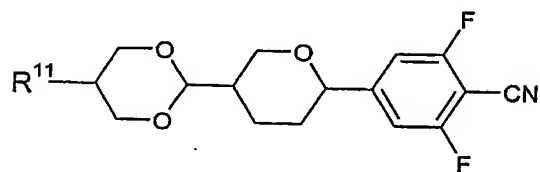
14

20

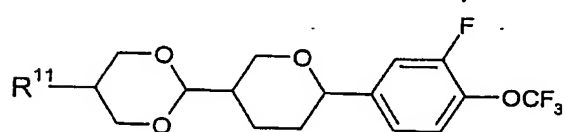


15

25

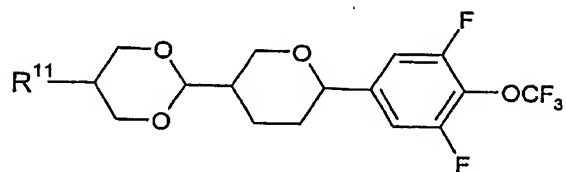


16



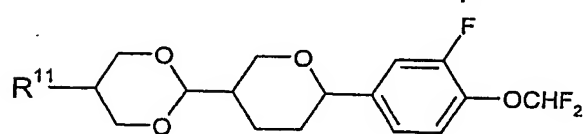
17

30



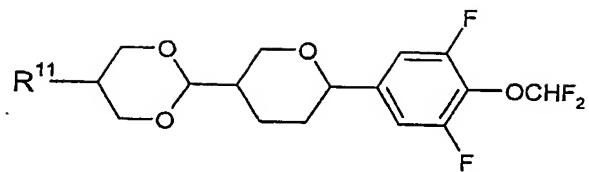
18

35



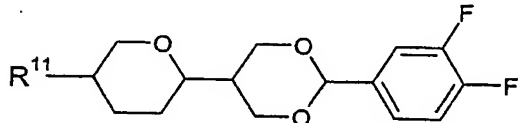
19

5

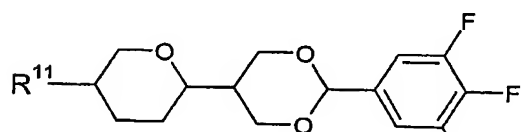


I10

10

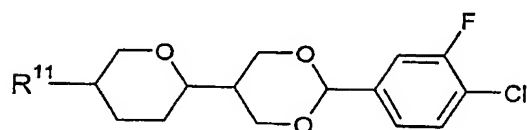


I11



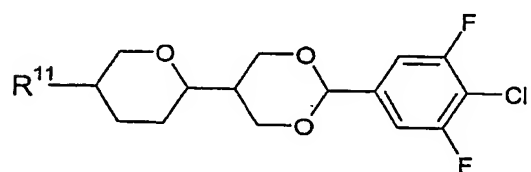
I12

15



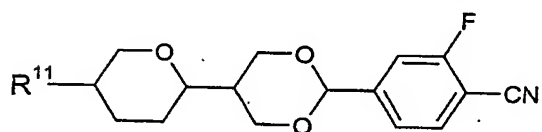
I13

20

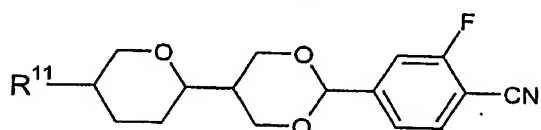


I14

25

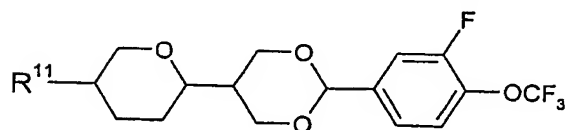


I15



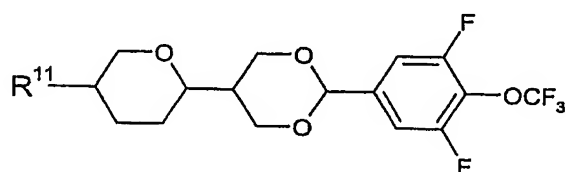
I16

30



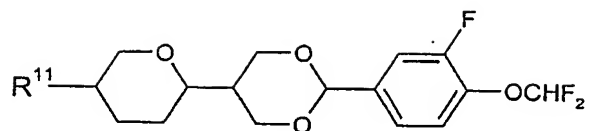
I17

35



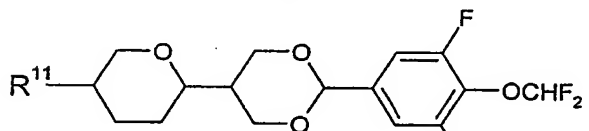
I18

5

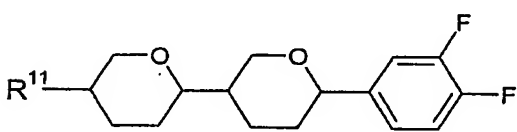


I19

10

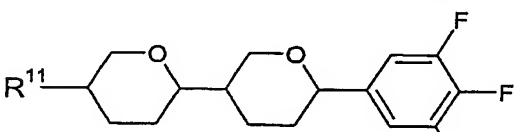


I20



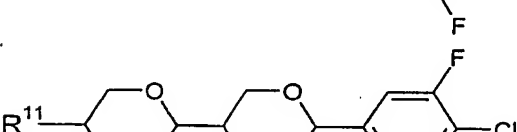
I21

15



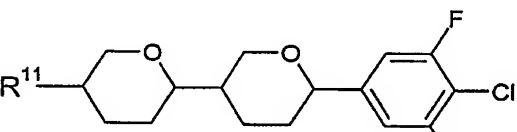
I22

20



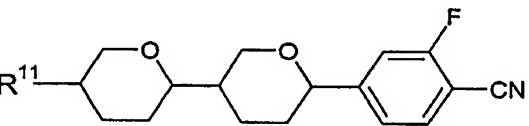
I23

25

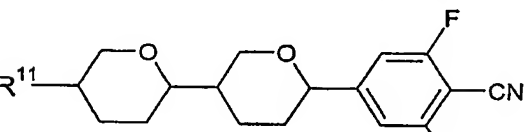


I24

30

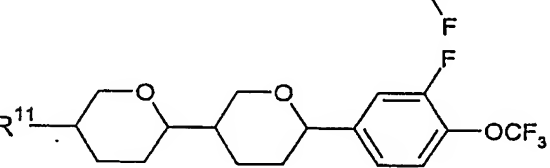


I25



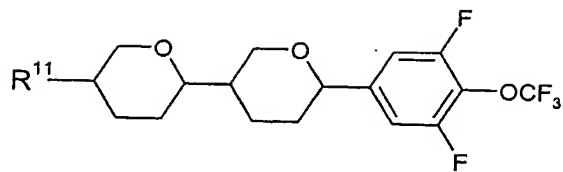
I26

35



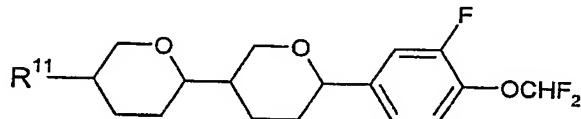
I27

5

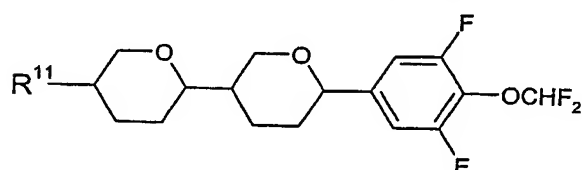


128

10



129



130

15

20

Dabei hat R^{11} die gleiche Bedeutung wie oben für Formel I. Bevorzugt steht R^{11} für einen geradkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 7 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, Vinyl, 1E-Propenyl, 2-Propenyl, 1E-Butenyl, 3-Butenyl, 1E-Pentenyl, 3E-Pentenyl, 1E-Hexenyl und 1E-Heptenyl. Unter den bevorzugten Verbindungen der Formeln I1 bis I30 sind besonders bevorzugt die Verbindungen der Formeln I2, I4, I6, I8, I10, I12, I14, I16, I18, I20, I22, I24, I26, I28 und I30, insbesondere die Verbindungen der Formeln I2, I8, I12, I18, I22 und I28.

25

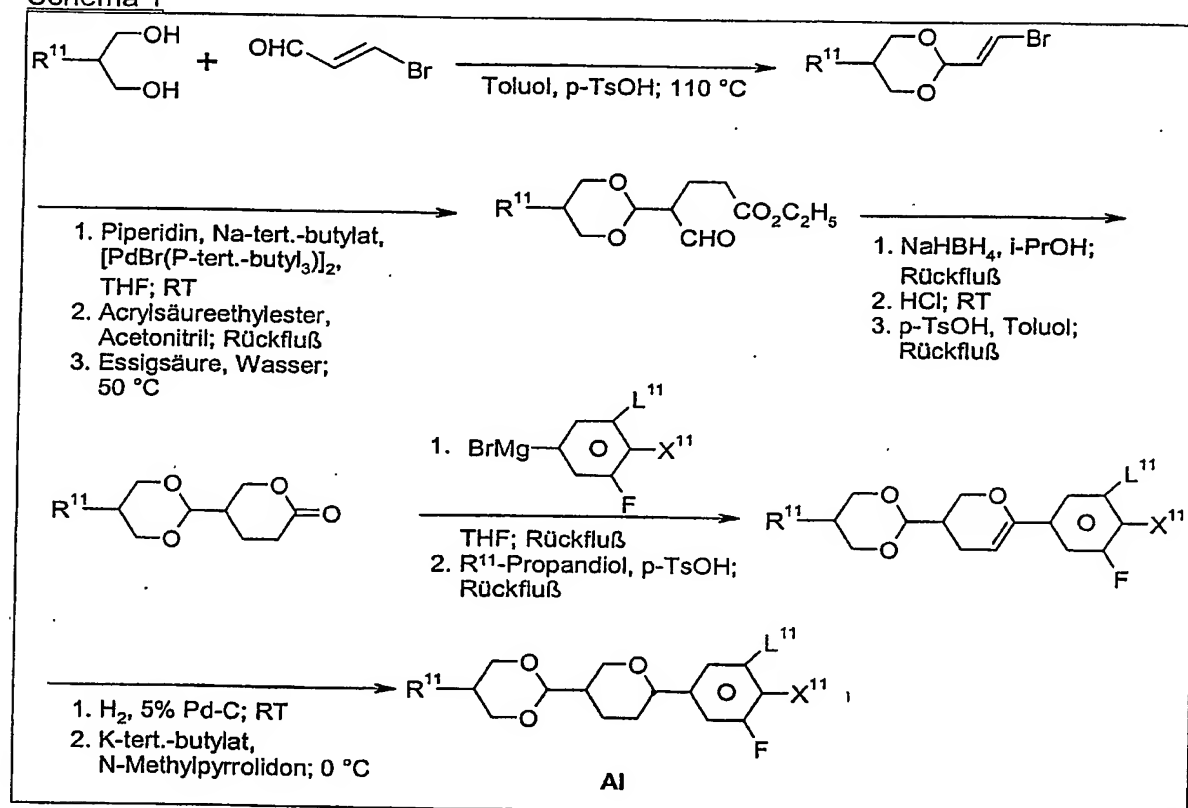
30

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

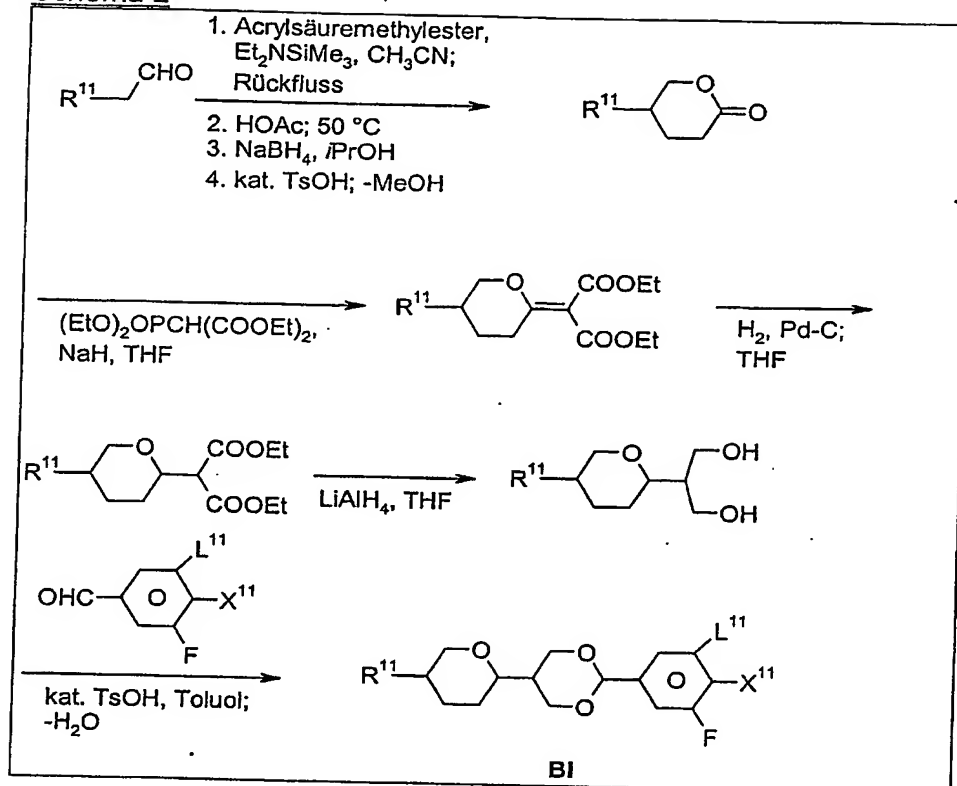
35

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können beispielsweise nach den folgenden Syntheschemata oder in Analogie dazu hergestellt werden. Dabei ist in Schema 1 im abschließenden Reaktionsschritt auch beispielhaft die Isomerisierung des nach der Hydrierung erhaltenen cis/trans-Isomerengemischs des Tetrahydropyrans der Formel AI zum trans-Isomeren gezeigt.

Schema 1



Schema 2

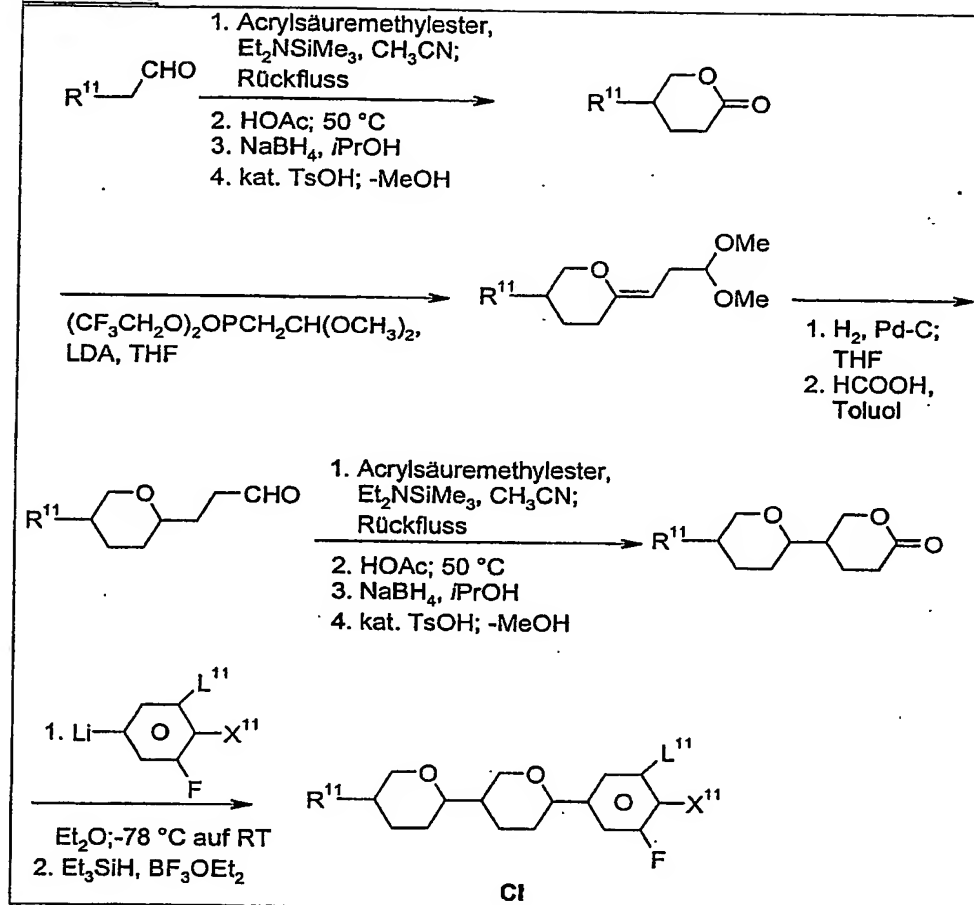


25

30

35

Schema 3



25 Sofern Reste oder Substituenten der erfindungsgemäßen Verbindungen beziehungsweise die erfindungsgemäßen Verbindungen selbst als optisch aktive Reste, Substituenten beziehungsweise Verbindungen vorliegen können, weil sie beispielsweise ein asymmetrisches Zentrum aufweisen, so sind diese von der vorliegenden Erfindung mit umfaßt. Dasselbe gilt für

30 erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I, die aus anderen Gründen als Stereoisomeren vorliegen können. Dabei ist es selbstverständlich, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I in (stereo)isomeren-reiner Form, zum Beispiel als reine Enantiomeren oder Diastereomeren, oder als Gemisch mehrerer Isomeren, zum Beispiel als Racemat,

35 vorliegen können.

5 Sofern die Verbindungen der Formel I als cis/trans-Isomeren vorliegen können, sind die trans-Isomeren (beziehungsweise all-trans-Isomeren) im allgemeinen bevorzugt. Sie sind entweder durch selektive Synthese mit Methoden, die dem Fachmann vertraut sind, zugänglich oder werden mittels Isomerisierung mit Basen oder Säuren oder mit Hilfe üblicher Trennverfahren, z.B. Kristallisation, Destillation oder Chromatographie, aus Isomerengemischen erhalten.

10 Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten wenigstens eine Verbindung der Formel I. Vorzugsweise basieren sie auf mehreren (vorzugsweise zwei, drei oder mehr) Verbindungen der Formel I, der Anteil dieser Verbindungen ist im allgemeinen 5-95 %, vorzugsweise 10-60 % und besonders bevorzugt im Bereich von 10-40 %.

15 Die erfindungsgemäßen, flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, besonders bevorzugt 4 bis 30 Komponenten. Insbesondere enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäure-phenyl- oder cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzyl-

20

25

30

35

phenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:

	R'-L-E-R"	1
	R'-L-COO-E-R"	2
10	R'-L-OOC-E-R"	3
	R'-L-CH ₂ CH ₂ -E-R"	4
	R'-L-C≡C-E-R"	5

In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbildern gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenyl, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenylen, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und/oder R" bedeuten jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 C-Atomen, -F, -Cl, -CN, -NCS, $-(O)_iCH_{3-(k+l)}F_kCl_l$, wobei i 0 oder 1 und k und l 1, 2 oder 3 sind.

5

R' und R" bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 C-Atomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R" voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

10

15

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -F, -Cl, -NCS oder $-(O)_iCH_{3-(k+l)}F_kCl_l$, wobei i 0 oder 1 und k und l 1, 2 oder 3 sind; die Verbindungen, in denen R" diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R" die Bedeutung -F, -Cl, -NCS, -CF₃, -OCHF₂ oder -OCF₃ hat.

20

25

In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a bis 5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

30

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a bis 5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

35

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

5

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus den Gruppen A und/oder B und/oder C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise:

10

Gruppe A: 0 bis 90 %, vorzugsweise 20 bis 90 %, besonders bevorzugt 30 bis 90 %;

15

Gruppe B: 0 bis 80 %, vorzugsweise 10 bis 80 %, besonders bevorzugt 10 bis 65 %;

Gruppe C: 0 bis 80 %, vorzugsweise 5 bis 80 %, besonders bevorzugt 5 bis 50 %;

20

wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5 bis 90 % und besonders bevorzugt 10 bis 90 % beträgt.

25

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes.

30

Die erzielbaren Kombinationen aus Klärpunkt, thermischer und UV-Stabilität sowie dielektrischer und optischer Anisotropie übertreffen bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik.

35

Die Forderung nach hohem Klärpunkt, nematischer Phase bei tiefer Temperatur sowie einem hohen $\Delta\epsilon$ konnte bislang nur unzureichend erfüllt werden. Bekannte mesogene Verbindungen und sie enthaltende Flüssigkristall(FK)-Mischungen mit entsprechendem Klärpunkt und vergleichbarer Viskosität weisen geringere $\Delta\epsilon$ -Werte und somit eine höhere Schwellenspannung V_{th} auf. Andere bekannte mesogene Verbindungen beziehungsweise die sie enthaltenden FK-Mischungen weisen zwar ähnlich hohe $\Delta\epsilon$ -Werte und niedrige Schwellenspannungswerte auf, sind aber deutlich viskoser und/oder besitzen signifikant niedrigere Klärpunkte. Gegenüber den aus DE 195 25 314 A1 bekannten (Bis-Dioxanyl-)Phenyl-Derivaten wiederum zeichnen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I insbesondere durch die bessere Löslichkeit in nematischen FK-Medien, auch bei tiefen Temperaturen, aus.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei Beibehaltung der nematischen Phase bis $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bevorzugt bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt bis $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, Klärpunkte oberhalb 80° , vorzugsweise oberhalb 90° , besonders bevorzugt oberhalb $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, gleichzeitig dielektrische Anisotropiewerte $\Delta\epsilon \geq 4$, vorzugsweise ≥ 6 und einen hohen Wert für den spezifischen Widerstand zu erreichen, wodurch hervorragende STN- und MKF-Anzeigen erzielt werden können. Insbesondere sind die Mischungen durch kleine Operationsspannungen gekennzeichnet. Die TN-Schwellen liegen unterhalb $1,5\text{ V}$, vorzugsweise unterhalb $1,3\text{ V}$.

Es versteht sich, dass durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z.B. oberhalb 110°) bei höheren Schwellenspannungen oder niedrigere Klärpunkte bei niedrigeren Schwellenspannungen unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. Ebenso können bei entsprechend wenig erhöhten Viskositäten Mischungen mit größerem $\Delta\epsilon$ und somit geringeren Schwellen erhalten werden. Die erfindungsgemäßen MFK-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C.H. Gooch und H.A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2-4, 1974; C.H. Gooch und H.A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575-1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen Eigenschaften wie z.B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des

Kontrastes (DE 30 22 818 A1) bei gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige im zweiten Minimum eine kleinere dielektrische Anisotropie ausreichend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen als bei Mischungen mit Cyanverbindungen. Der Fachmann kann durch geeignete Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MFK-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen.

Die Fließviskosität η_{20} bei 20 °C ist vorzugsweise $< 60 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, besonders bevorzugt $< 50 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 90°, insbesondere mindestens 100°. Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -30° bis +80°. Die Rotationsviskosität γ_1 bei 20 °C ist vorzugsweise $< 200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, besonders bevorzugt $< 180 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, insbesondere $< 160 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

Messungen des "Capacity Holding-ratio" (HR) [S. Matsumoto et al., Liquid Crystals 5, 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San Francisco, June 1984, p. 304 (1984); G. Weber et al., Liquid Crystals 5, 1381 (1989)] haben ergeben, dass erfindungsgemäße Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I eine deutlich kleinere Abnahme des HR mit steigender Temperatur aufweisen als analoge Mischungen enthaltend anstelle den Verbindungen der Formel I Cyanophenylcyclohexane der



Auch die UV-Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen ist erheblich besser, d. h. sie zeigen eine deutlich kleinere Abnahme des HR unter UV-Belastung.

Das optimale Mengenverhältnis der Verbindungen der Formel I und der Verbindungen der Gruppen A, B und C hängt weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Komponenten der Gruppen A, B und/oder C und von der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab. Geeignete Mengenverhältnisse innerhalb des oben angegebenen Bereichs können von Fall zu Fall leicht ermittelt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z.B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation. Weiterhin ist es möglich, die Mischungen auf andere herkömmliche Arten, z. B. durch Verwendung von Vormischungen, z. B. Homologen-Mischungen oder unter Verwendung von sogenannten "Multi-Bottle"-Systemen herzustellen.

Das erfindungsgemäße Medium kann gegebenenfalls weitere dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Additive, z.B. Stabilisatoren, chirale Dotierstoffe oder dichroitische Farbstoffe, in üblichen Konzentrationen enthalten. Die Gesamtkonzentration dieser weiteren Bestandteile liegt im Bereich von 0% bis 15%, bevorzugt im Bereich von 0,1% bis 10% und beträgt insbesondere nicht mehr als 6%, bezogen auf die Gesamtmischung. Die Konzentrationen der einzelnen dieser Verbindungen liegen im allgemeinen im Bereich von 0,1% bis 3%. Die Konzentrationen dieser Additive und ähnlicher Bestandteile der Mischung werden bei der Angabe der Konzentrationsbereiche der übrigen Mischungsbestandteile nicht berücksichtigt.

5 Gegenstand der Erfindung sind auch elektrooptische Anzeigen (insbesondere STN- oder MFK-Anzeigen mit zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden, integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte auf den Trägerplatten und einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit positiver dielektrischer Anisotropie und hohem spezifischem Widerstand), die derartige Medien enthalten sowie die Verwendung dieser Medien für elektrooptische Zwecke.

10 Der Aufbau der erfindungsgemäßen MFK-Anzeige aus Polarisatoren, Elektrodengrundplatten und Elektroden mit Oberflächenbehandlung entspricht der für derartige Anzeigen üblichen Bauweise. Dabei ist der Begriff der üblichen Bauweise hier weit gefasst und umfasst auch alle
15 Abwandlungen und Modifikationen der MFK-Anzeige, insbesondere auch Matrix-Anzeigeelemente auf Basis poly-Si TFT oder MIM.

Ein wesentlicher Unterschied der erfindungsgemäßen Anzeigen zu den bisher üblichen auf der Basis der verdrehten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter der Flüssigkristallschicht.
20

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "Alkyl" - sofern er nicht an anderer Stelle dieser Beschreibung oder in den Ansprüchen abweichend definiert ist - einen geradkettigen oder
25 verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 (d.h. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 oder 15) Kohlenstoffatomen. Sofern es sich bei diesem Alkylrest um einen gesättigten Rest handelt, wird er auch als "Alkanyl" bezeichnet. In einem Alkylrest können auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen derart durch -O- ("Oxaalkyl", "Alkoxy"), -CH=CH- ("Alkenyl"), -C≡C- ("Alkinyl"), -CO-, -CO-O- oder -O-CO- ersetzt sein, dass
30 Sauerstoffatome nicht direkt miteinander verknüpft sind. Vorzugsweise ist Alkyl ein geradkettiger Rest mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl. Gruppen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

35

Der Alkylrest kann auch einfach oder mehrfach mit Halogen, insbesondere Fluor, substituiert sein. Besonders bevorzugt sind dabei CF_3 und CHF_2 .

5 Unter Alkoxy ist ein O-Alkyl-Rest zu verstehen, in dem das Sauerstoffatom direkt mit der durch den Alkoxyrest substituierten Gruppe oder dem substituierten Ring verbunden ist und Alkyl wie oben definiert und vorzugsweise unverzweigt ist. Bevorzugte Alkoxyreste sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy und Octoxy. Besonders bevorzugt ist Alkoxy $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7$, $-\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9$ und $-\text{O}-n\text{-C}_5\text{H}_{11}$. Der Alkoxyrest kann auch einfach oder mehrfach mit Halogen, insbesondere Fluor, substituiert sein. Besonders bevorzugte fluorierte Alkoxyreste sind OCF_3 und OCHF_2 .

15 Der Ausdruck "Alkenyl" bedeutet - sofern er nicht an anderer Stelle dieser Beschreibung oder in den Ansprüchen abweichend definiert ist - einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens einer $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung und umfaßt im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 15 (d.h. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 oder 15) Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Der Ausdruck "Alkenyl" umfaßt auch solche Reste mit 2 oder mehr $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen. Bevorzugte Alkenylgruppen sind $\text{C}_2\text{-C}_7\text{-1E-Alkenyl}$, $\text{C}_4\text{-C}_7\text{-3E-Alkenyl}$, $\text{C}_5\text{-C}_7\text{-4-Alkenyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_7\text{-5-Alkenyl}$, und $\text{C}_7\text{-6-Alkenyl}$, insbesondere $\text{C}_2\text{-C}_7\text{-1E-Alkenyl}$, $\text{C}_4\text{-C}_7\text{-3E-Alkenyl}$ und $\text{C}_5\text{-C}_7\text{-4-Alkenyl}$. Beispiele bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt. Der Alkenylrest kann auch einfach oder mehrfach mit Halogen, insbesondere Fluor, substituiert sein. Besonders bevorzugte fluorierte Alkenylreste sind $\text{CH}=\text{CHF}$, $\text{CF}=\text{CHF}$ und $\text{CF}=\text{CF}_2$.

Unter einem "Alkenyloxy"-Rest ist ein O-Alkenyl-Rest zu verstehen, in dem das Sauerstoffatom direkt mit der durch den Alkenyloxyrest substituierten Gruppe oder dem substituierten Ring verbunden ist und Alkenyl wie oben definiert und vorzugsweise unverzweigt ist. Der Alkenyloxyrest kann auch einfach oder mehrfach mit Halogen, insbesondere Fluor, substituiert sein. Besonders bevorzugte fluorierte Alkenyloxyreste sind OCH=CHF , OCF=CHF und OCF=CF_2 .

Da in einem Alkylrest erfindungsgemäß eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch -O- ersetzt sein können, umfaßt der Ausdruck "Alkyl" auch "Oxaalkyl"-Reste. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "Oxaalkyl" Alkylreste, in denen wenigstens eine nicht-terminale CH_2 -Gruppe durch -O- derart ersetzt ist, dass keine benachbarten Sauerstoffatome vorliegen. Vorzugsweise umfaßt Oxaalkyl geradkettige Reste der Formel $-\text{C}_a\text{H}_{2a+1}-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-$, wobei a und b jeweils unabhängig voneinander 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeuten unter der Maßgabe, dass $a+b \leq 14$. Besonders bevorzugt ist a eine ganze Zahl von 1 bis 6 und b 1 oder 2.

Falls in einem Alkylrest bzw. Alkenylrest eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ersetzt sind, liegt ein Alkynylrest bzw. Alkeninylrest vor. Auch die Ersetzung von einer oder mehreren CH_2 -Gruppen durch $-\text{CO}-$ ("Carbonyl"), $-\text{CO}-\text{O}-$ ("Acyloxy") oder $-\text{O}-\text{CO}-$ ("Oxycarbonyl") ist möglich. Der entsprechende Rest kann geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 6 Kohlenstoffatome. Er bedeutet demnach besonders bevorzugt Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl und 4-(Methoxycarbonyl)butyl.

Falls in einem Alkylrest eine CH_2 -Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes $-\text{CH}=\text{CH}-$ und eine benachbarte CH_2 -Gruppe durch CO oder $-\text{CO}-\text{O}$ oder $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt ist, so kann dieser Rest geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 Kohlenstoffatome. Er bedeutet demnach besonders bevorzugt Acryloyloxy-methyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypentyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypentyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl und 9-Methacryloyloxynonyl.

Der Ausdruck "Fluoralkyl" umfasst vorzugsweise geradkettige Alkylgruppen mit endständigem Fluor, d.h. Fluormethyl, 2-Fluorethyl, 3-Fluorpropyl, 4-Fluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 6-Fluorhexyl und 7-Fluorheptyl. Andere Positionen des Fluors und Mehrfachsubstitution sind jedoch nicht ausgeschlossen. Besonders bevorzugt steht Fluoralkyl für CF_3 . Der Ausdruck "Fluoralkoxy" steht entsprechend für einen O-Fluoralkylrest. Besonders bevorzugt steht Fluoralkoxy für OCF_3 und OCHF_2 .

Der Ausdruck "Fluoralkenyl" bezeichnet, vorzugsweise unverzweigte, Alkenylreste mit Fluor-Substituenten, z.B. $\text{CH}=\text{CHF}$, $\text{CF}=\text{CHF}$ und $\text{CF}=\text{CF}_2$. Der Ausdruck "Fluoralkenyl oxy" steht entsprechend für einen O-Fluoralkenylrest.

Der Ausdruck "Halogen" steht für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, während unter einem "halogenierten" Rest ein Rest zu verstehen ist, der einfach oder mehrfach mit Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod, insbesondere mit Fluor, substituiert ist.

C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S_C eine smektische C, S_B eine smektische B, S_A eine smektische A, N eine nematische und I die isotrope Phase.

V_{10} bezeichnet die Spannung für 10 % Transmission (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). t_{on} bezeichnet die Einschaltzeit und t_{off} die Ausschaltzeit bei einer Betriebsspannung entsprechend dem 2fachen Wert von V_{10} . Δn bezeichnet die optische Anisotropie und n_o den Brechungsindex. $\Delta \epsilon$ bezeichnet die dielektrische Anisotropie ($\Delta \epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$, wobei $\epsilon_{||}$ die Dielektrizitätskonstante parallel zu den Moleküllängsachsen und ϵ_{\perp} die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet). Die elektrooptischen Daten wurden in einer TN-Zelle im 1. Minimum (d.h. bei einem $d \cdot \Delta n$ -Wert von 0,5) bei 20 °C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Die optischen Daten wurden bei 20 °C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. γ_1 bezeichnet die Rotationsviskosität in mPa·s bei 20 °C.

Zur experimentellen Bestimmung der physikalischen Parameter wurde gemäß "Licristal, Physical Properties Of Liquid Crystals, Description of the measurement methods", Hrsg. W. Becker, Merck KGaA, Darmstadt, überarbeitete Ausgabe, 1998, verfahren, wobei die Eigenschaften von Einzelverbindungen zum Teil nach Messung einer definierten Menge der Verbindung (zumeist 5 oder 10 Gew.-%) in einer definierten Host-Mischung mit bekannten Eigenschaften und anschließende Extrapolation ermittelt wurden.

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. n und m bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 oder 15. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R¹, R², L¹ und L²:

	Code für R1, R2, L1, L2	R1	R2	L1	L2
5	nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
	nOm	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H
	nO.m	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
	n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H
	nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	F
10	nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H
	nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H
	nCl	C_nH_{2n+1}	Cl	H	H
	nF.F	C_nH_{2n+1}	F	H	F
	nF.F.F	C_nH_{2n+1}	F	F	F
15	nCF ₃	C_nH_{2n+1}	CF ₃	H	H
	nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H
	nOCF ₂	C_nH_{2n+1}	OCHF ₂	H	H
	nS	C_nH_{2n+1}	NCS	H	H
	rVsN	$C_rH_{2r+1}-CH=CH-C_sH_{2s}-$	CN	H	H
20	rEsN	$C_rH_{2r+1}-O-C_2H_{2s}-$	CN	H	H
	nAm	C_nH_{2n+1}	$COOC_mH_{2m+1}$	H	H
	nOCCF ₂ .F.F	C_nH_{2n+1}	OCH_2CF_2H	F	F

25

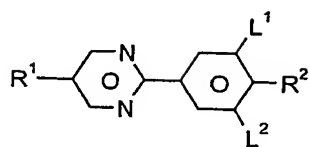
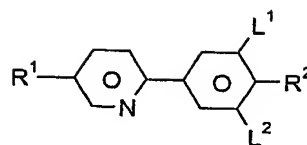
Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

30

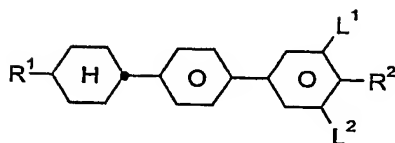
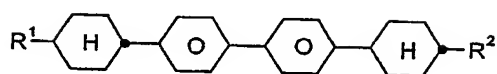
35

Tabelle A:

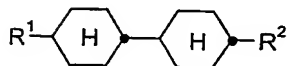
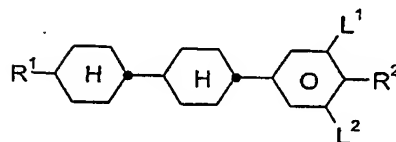
5

**PYP****PYRP**

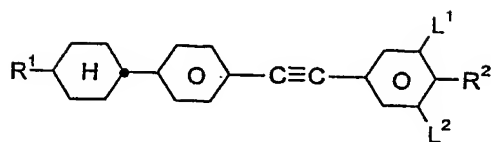
10

**BCH****CBC**

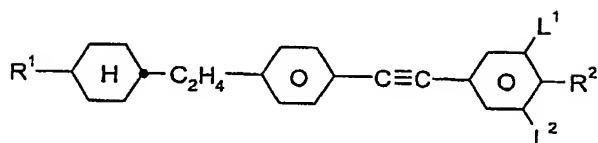
15

**CCH****CCP**

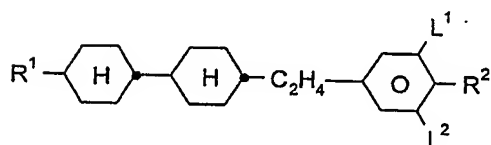
20

**CPTP**

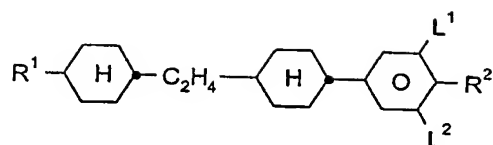
25

**CEPTP**

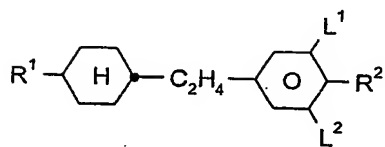
30

**ECCP**

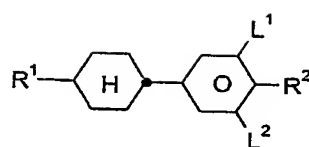
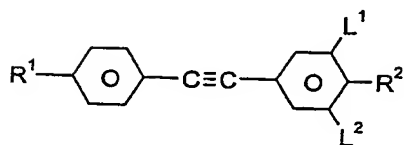
35



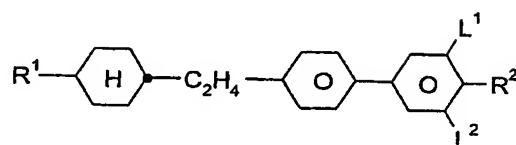
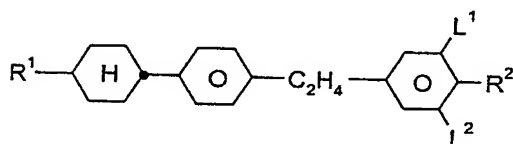
5

CECP

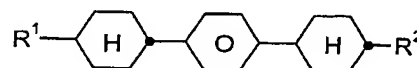
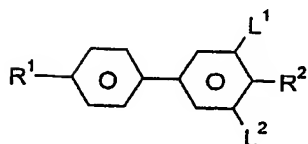
10

EPCH**PCH**

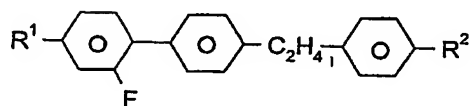
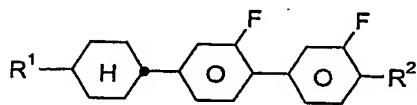
15

PTP**BECH**

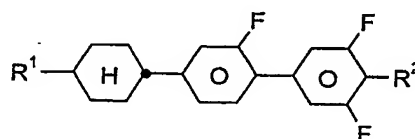
20

EBCH**CPC**

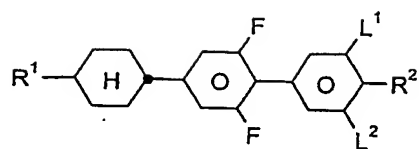
25

B**FET-nF**

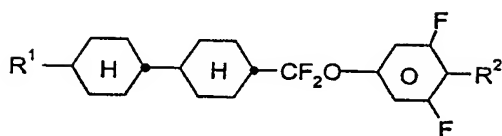
30

CGG**CGU**

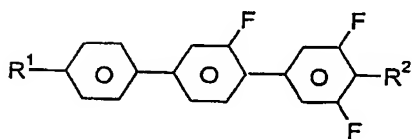
35



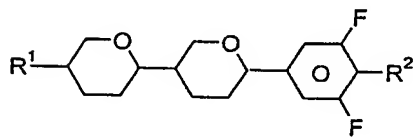
5

CUP

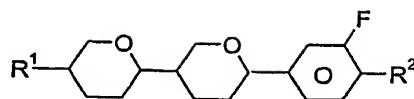
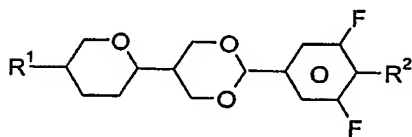
10

CCQU

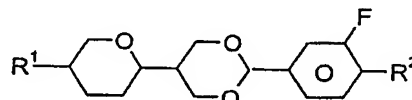
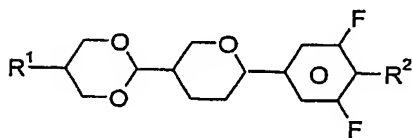
15

PGU

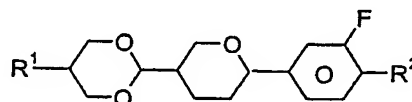
20

AAU**AAG**

25

ADU**ADG**

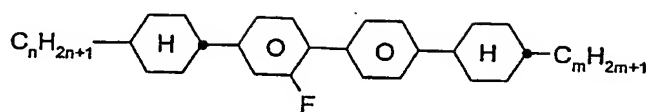
30

DAU**DAG**

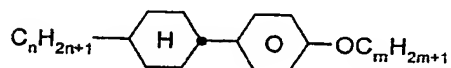
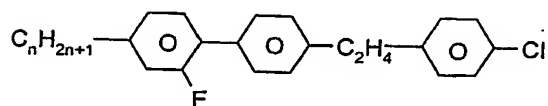
35

Tabelle B:

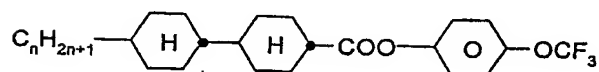
5

**CBC-nmF**

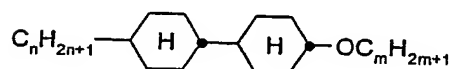
10

**PCH-nOm**

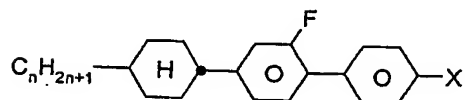
15

FET-nCl**CP-nOCF₃**

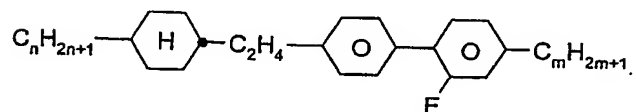
20

**CCH-nOm**

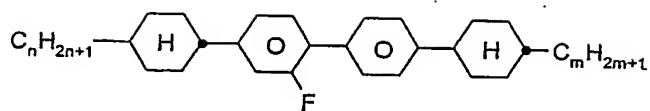
25

**BCH-n.Fm**

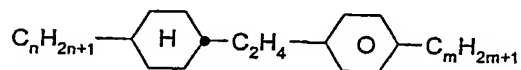
30

**Inm**

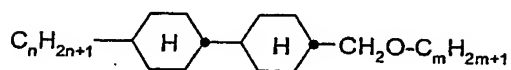
35

**CBC-nmF**

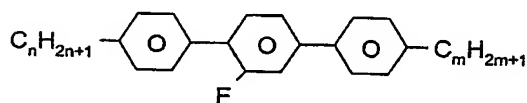
5

**ECCP-nm**

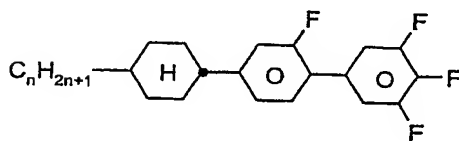
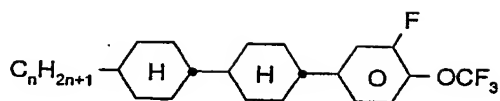
10

**CCH-n1EM**

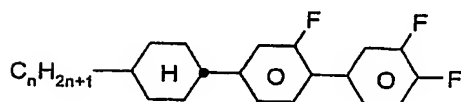
15

**T-nFm**

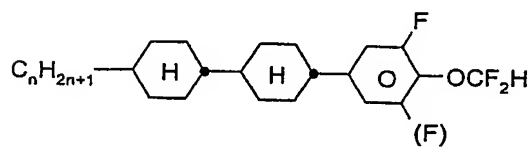
20

**CGU-n-F****CCP-nOCF₃.F**

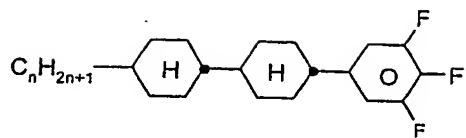
25

**CGG-n-F**

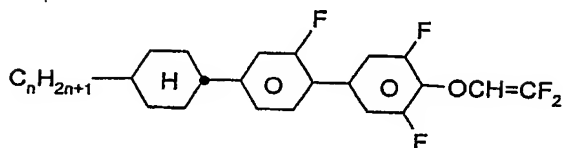
30

**CCP-nOCF₂.F(.F)**

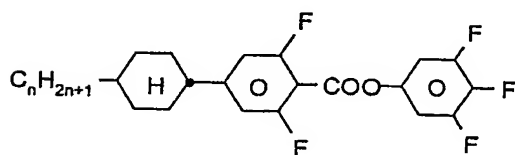
35



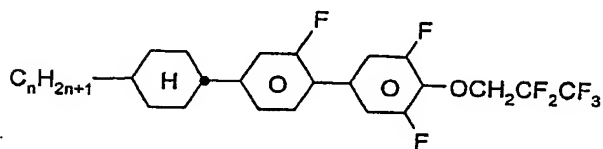
5

CCP-nF.F.F

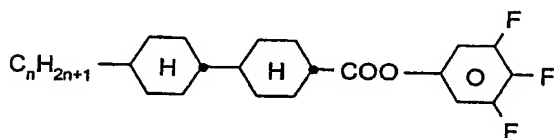
10

CGU-n-OXF

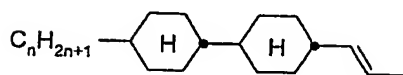
15

CUZU-n-F

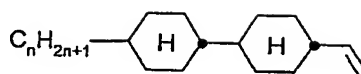
20

CGU-n-O1DT

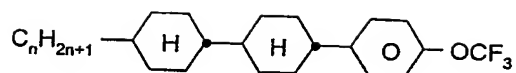
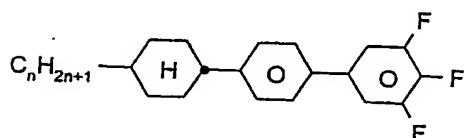
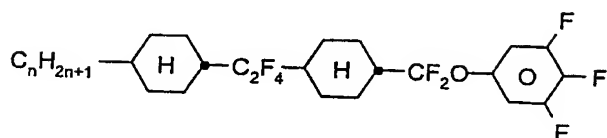
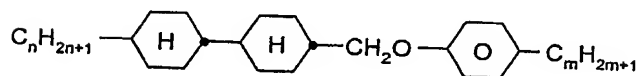
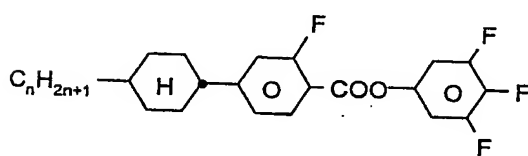
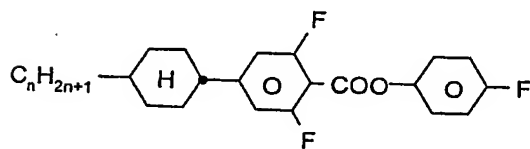
25

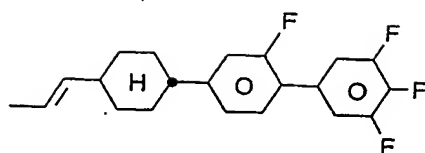
CCZU-n-F

30

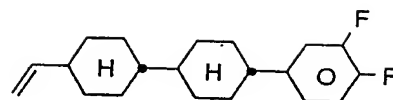
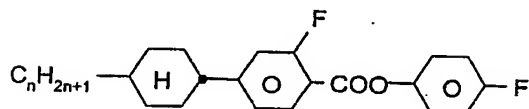
CC-n-V1**CC-n-V**

35

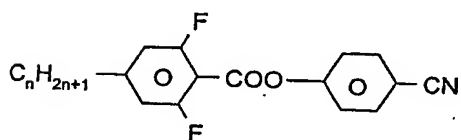
**CCP-nOCF₃****BCH-nF.F.F****CWCQU-n-F****CCOC-n-m****CGZU-n-F****CUZP-n-F**



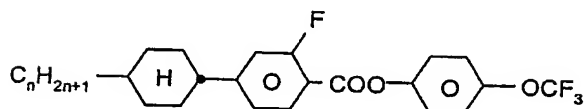
5

CGU-1V-F**CCG-V-F**

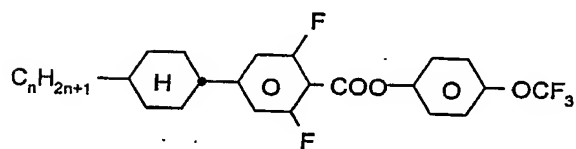
10

CGZP-n-F

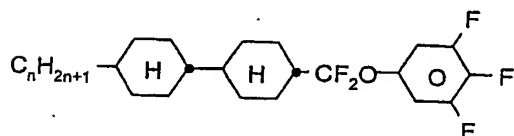
15

UZP-n-N

20

CGZP-n-OT

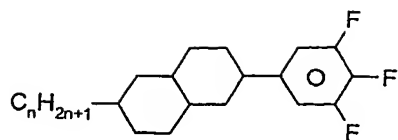
25

CUZP-n-OT

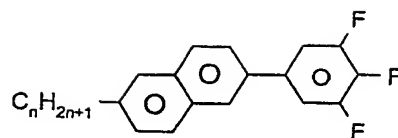
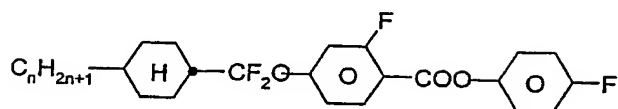
30

CCQU-n-F

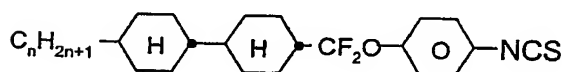
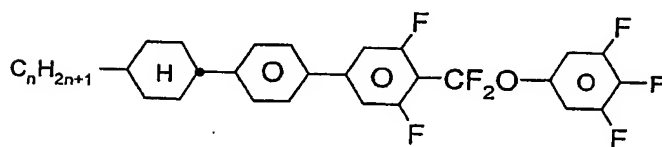
35



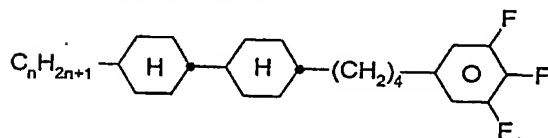
5

Dec-U-n-F**Nap-U-n-F**

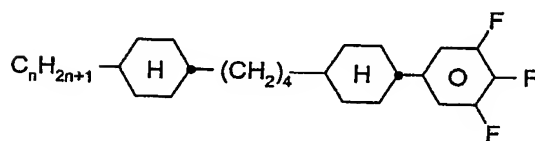
10

CQGZP-n-F**CCQP-n-S**

15

CPUQU-n-F

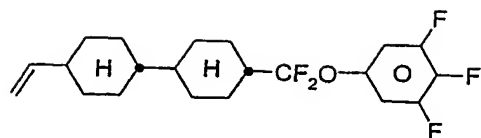
20

CCEEU-n-F

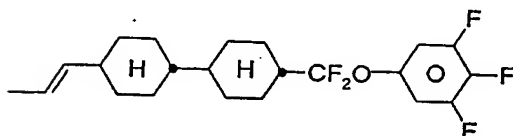
30

CEECU-n-F

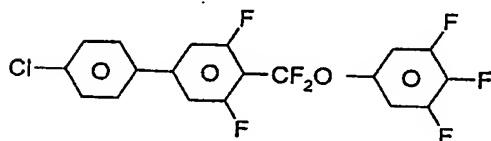
35



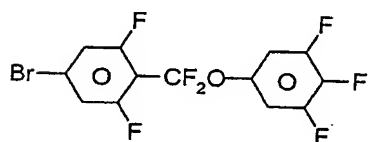
5

CCQU-V-F

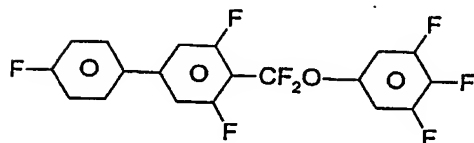
10

CCQU-1V-F

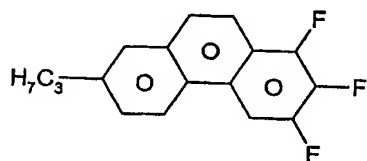
15

PUQU-CI-F

20

PQU-Br-F

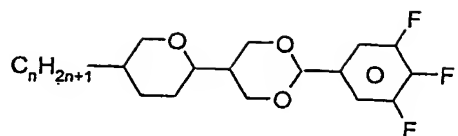
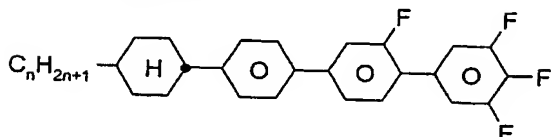
25

PUQU-F-F

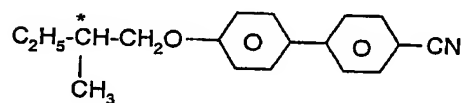
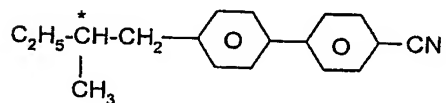
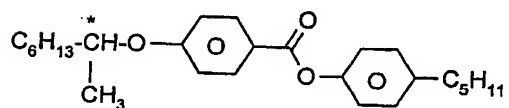
30

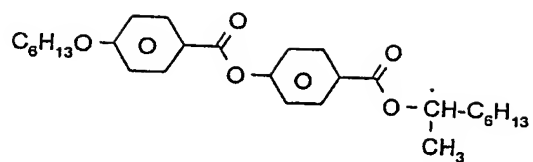
IS-9003

35

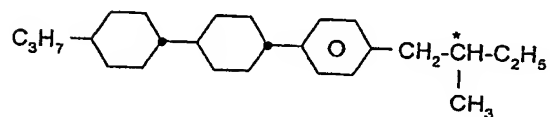
**ADU-n-F****CPGU-n-F****Tabelle C:**

In der Tabelle C werden mögliche Dotierstoffe angegeben, die in der Regel den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden.

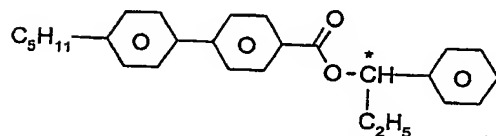
**C 15****CB 15****CM 21**



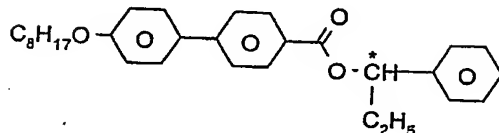
5

R/S-811

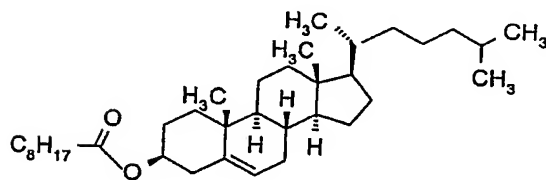
10

CM 44

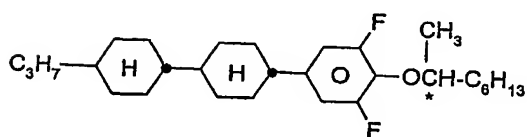
15

CM 45

20

CM 47

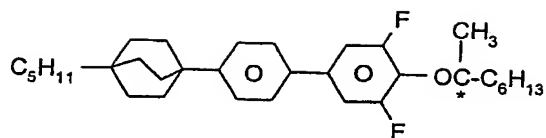
25

CN

30

R/S-2011

35



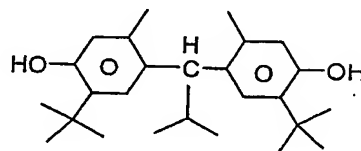
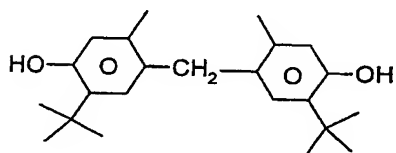
5

R/S-4011**Tabelle D**

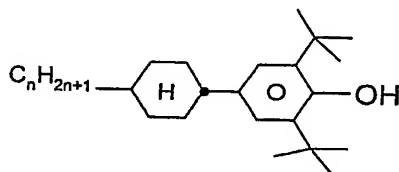
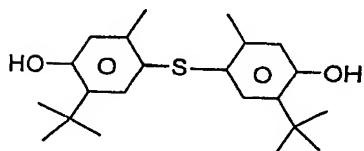
10

Stabilisatoren, die beispielsweise den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden können, werden nachfolgend genannt.

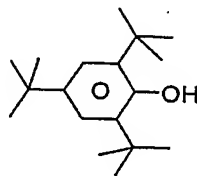
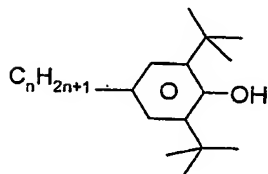
15



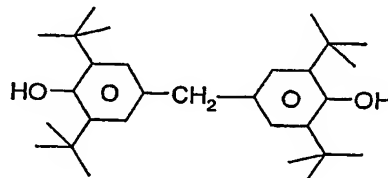
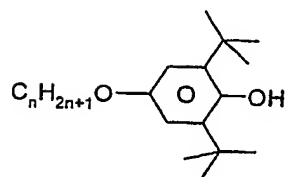
20



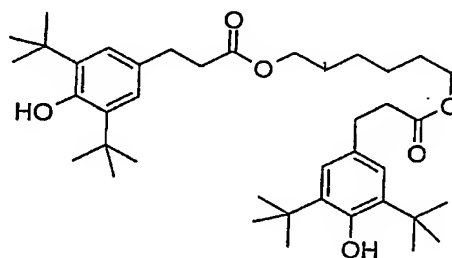
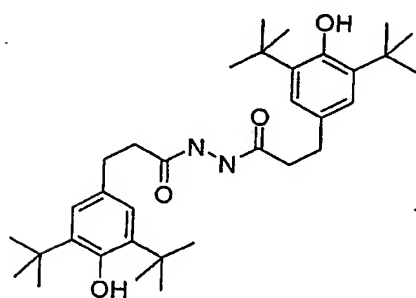
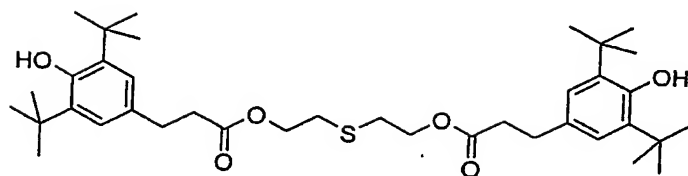
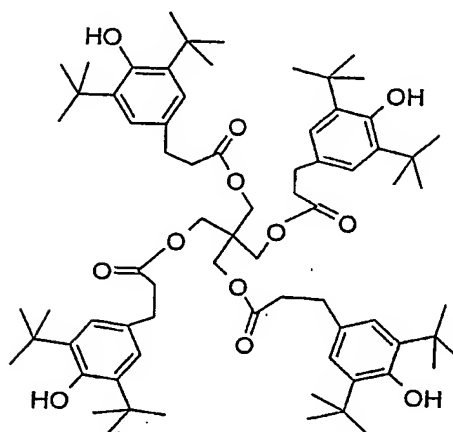
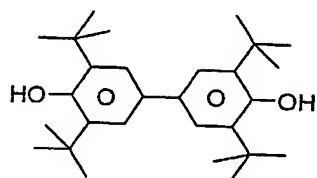
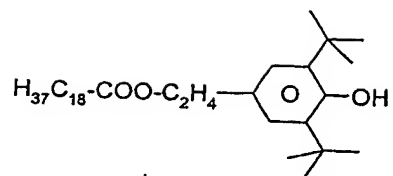
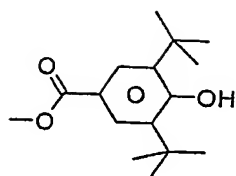
25

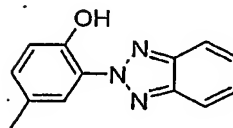
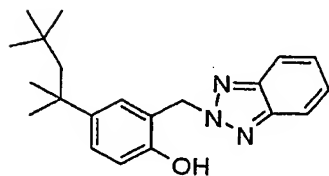
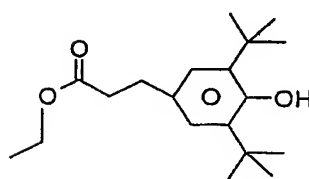
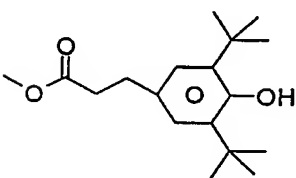
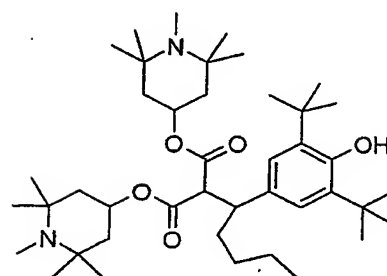
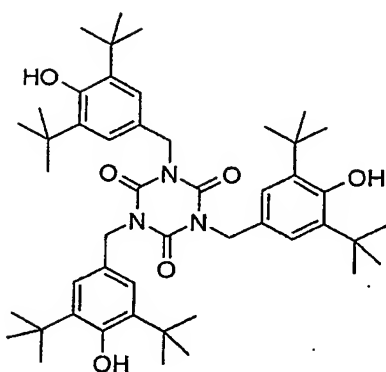
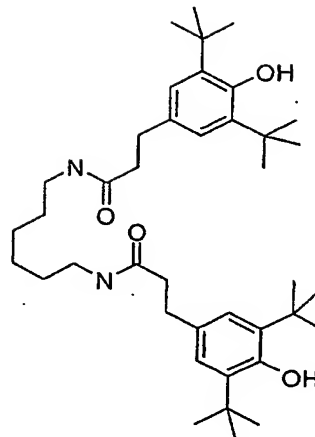
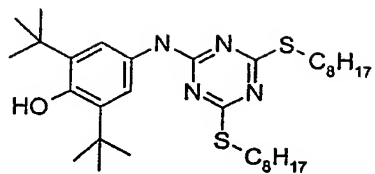


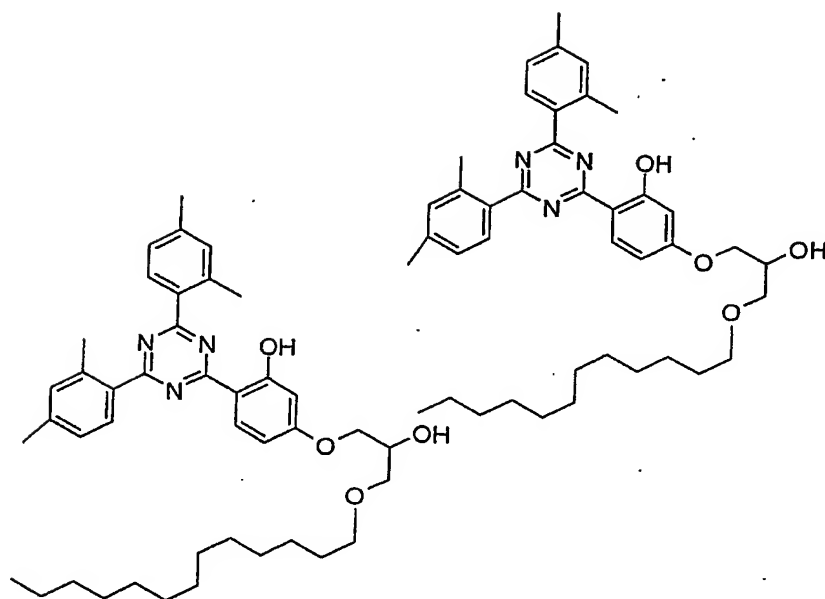
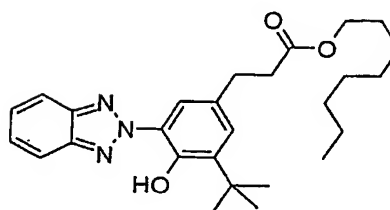
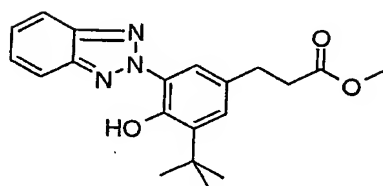
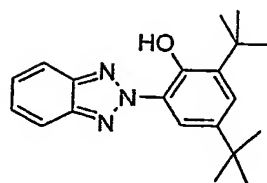
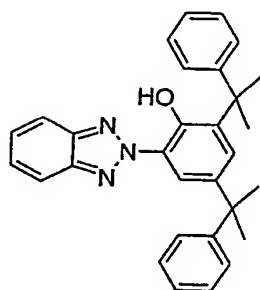
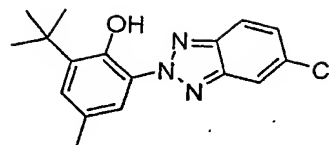
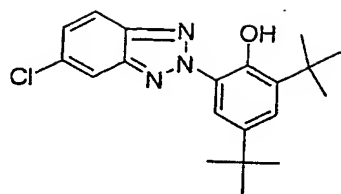
30



35

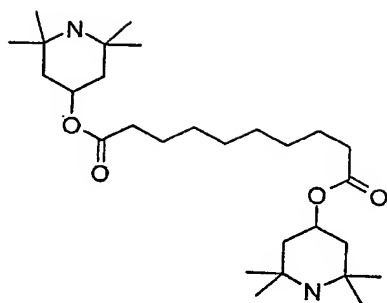






- 45 -

5



10

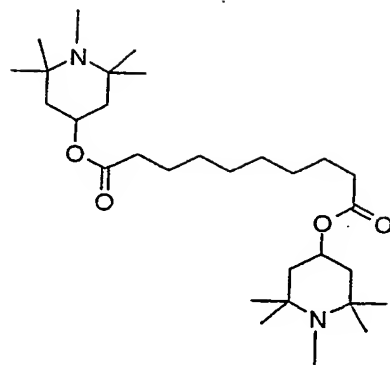
15

20

25

30

35



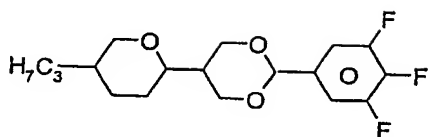
Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen in °C dar. Δn bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20 °C), $\Delta \epsilon$ die dielektrische Anisotropie 1 kHz, 20 °C), die Fließviskosität η_{20} (mm²/sec) wurde bei 20 °C bestimmt. Die Rotationsviskosität γ_1 (mPa·s) wurde ebenfalls bei 20 °C bestimmt.

"Übliche Aufarbeitung" bedeutet: Man gibt zur Reaktionsmischung gegebenenfalls Wasser hinzu, extrahiert mit Dichlormethan, Diethylether, Methyl-tert. Butylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie. Folgende Abkürzungen werden in den Beispielen sowie in den Synthese- und Reaktionsschemata verwendet:

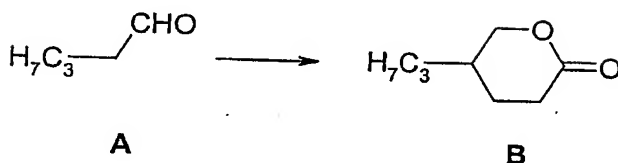
20	n-BuLi	1,6 molare Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan
	DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
	THF	Tetrahydrofuran
	DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
	LDA	Lithiumdimethylamid
25	Me	Methyl
	Et	Ethyl
	iPr	2-Propyl
	Ac	Acetyl
	TsOH	Toluolsulfonsäure
30	Pd-C	Palladium auf Kohle
	RT	Raumtemperatur

Beispiel 1

5

**Schritt 1.1**

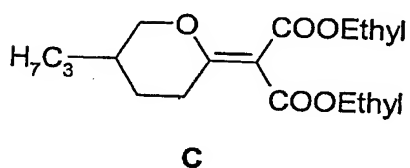
10



15

Die Herstellung von **B** erfolgt analog zu Lit. a) R. Baker, A. L. Boyes, C. J. Swain, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1990**, 1415-1421; b) H. Hagiwara, T. Okabe, H. Ono, V. P. Kamat, T. Hoshi, T. Suzuku, M. Ando, *J Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **2002**, 895-900.

20

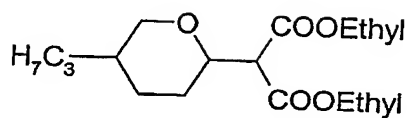
Schritt 1.2

25

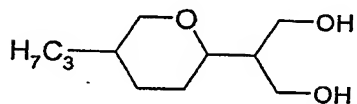
30

Eine Lösung von 271 mmol (EthylO)₂OPCH(COOEthyl)₂ in 800 ml THF wird bei 0 °C portionsweise mit 271 mmol NaH versetzt. Nach Ende der Gasentwicklung werden 271 mmol **B** hinzugegeben. Man rührt 18 h bei 35 °C. Die Mischung wird wässrig aufgearbeitet und das Rohprodukt durch Vakuumdestillation gereinigt. Farbloses Öl.

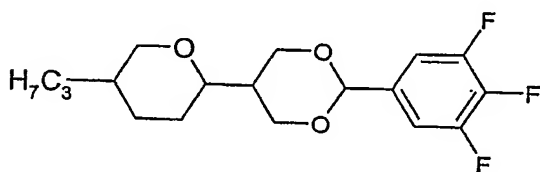
35

Schritt 1.3**D**

180 mmol **C** werden in 500 ml THF gelöst und in Gegenwart von 3 g 5% Pd-C bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme hydriert. Man filtriert und engt ein. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in der Folgestufe eingesetzt.

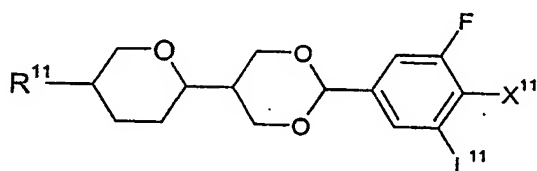
Schritt 1.4**E**

180 mmol **D** werden in 300 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 200 ml LiAlH₄ in 300 ml THF getropft. Man erhitzt 2 h zum Sieden und arbeitet dann wie üblich auf. Das Produkt wird zweimal bei -20 °C umkristallisiert.

Schritt 1.5**F**

Eine Mischung von 50 mmol E, 50 mmol 3,4,5-Trifluorbenzaldehyd, 5 mmol Toluolsulfonsäure und 300 mmol Toluol wird bis zum Ende der Wasserabspaltung am Wasserabscheider zum Rückfluß erhitzt. Man arbeitet wäßrig auf und reinigt das Produkt durch Chromatographie und nachfolgende Kristallisation aus Heptan auf.

Analog zu F (ADU-3-F; Beispiel 1) werden die folgenden Verbindungen der Formel

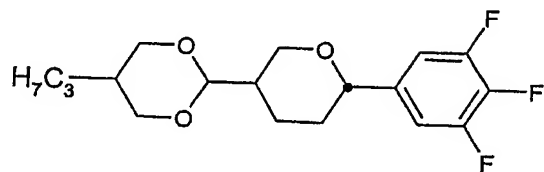


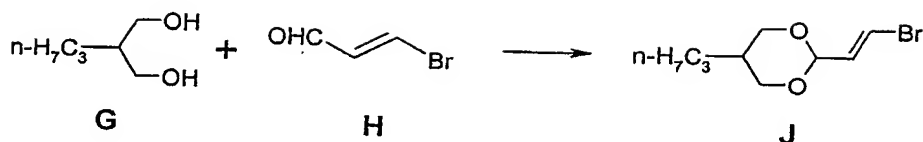
hergestellt:

Beispiel	R ¹¹	X ¹¹	L ¹¹
2	H	F	H
3	CH ₃	F	H
4	C ₂ H ₅	F	H
5	n-C ₃ H ₇	F	H
6	n-C ₄ H ₉	F	H
7	n-C ₅ H ₁₁	F	H
8	n-C ₆ H ₁₃	F	H
9	CH ₂ =CH	F	H
10	H	F	F
11	CH ₃	F	F
12	C ₂ H ₅	F	F
13	n-C ₄ H ₉	F	F
14	n-C ₅ H ₁₁	F	F
15	n-C ₆ H ₁₃	F	F
16	CH ₂ =CH	F	F
17	H	Cl	H
18	CH ₃	Cl	H
19	C ₂ H ₅	Cl	H
20	n-C ₃ H ₇	Cl	H

	Beispiel	R ¹¹	X ¹¹	L ¹¹
5	21	n-C ₄ H ₉	Cl	H
	22	n-C ₅ H ₁₁	Cl	H
	23	n-C ₆ H ₁₃	Cl	H
	24	CH ₂ =CH	Cl	H
	25	H	Cl	F
10	26	CH ₃	Cl	F
	27	C ₂ H ₅	Cl	F
	28	n-C ₃ H ₇	Cl	F
	29	n-C ₄ H ₉	Cl	F
	30	n-C ₅ H ₁₁	Cl	F
15	31	n-C ₆ H ₁₃	Cl	F
	32	CH ₂ =CH	Cl	F
	33	H	CF ₃	H
	34	CH ₃	CF ₃	H
	35	C ₂ H ₅	CF ₃	H
20	36	n-C ₃ H ₇	CF ₃	H
	37	n-C ₄ H ₉	CF ₃	H
	38	n-C ₅ H ₁₁	CF ₃	H
	39	n-C ₆ H ₁₃	CF ₃	H
	40	CH ₂ =CH	CF ₃	H
25	41	H	CF ₃	F
	42	CH ₃	CF ₃	F
	43	C ₂ H ₅	CF ₃	F
	44	n-C ₃ H ₇	CF ₃	F
	45	n-C ₄ H ₉	CF ₃	F
30	46	n-C ₅ H ₁₁	CF ₃	F
	47	n-C ₆ H ₁₃	CF ₃	F
	48	CH ₂ =CH	CF ₃	F
	49	H	OCF ₃	H
	50	CH ₃	OCF ₃	H
35	51	C ₂ H ₅	OCF ₃	H
	52	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	H
	53	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	H
	54	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	H
	55	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	H

Beispiel	R ¹¹	X ¹¹	L ¹¹
56	CH ₂ =CH	OCF ₃	H
57	H	OCF ₃	F
58	CH ₃	OCF ₃	F
59	C ₂ H ₅	OCF ₃	F
60	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	F
61	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	F
62	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	F
63	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	F
64	CH ₂ =CH	OCF ₃	F
65	H	OCHF ₂	H
66	CH ₃	OCHF ₂	H
67	C ₂ H ₅	OCHF ₂	H
68	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	H
69	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	H
70	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	H
71	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	H
72	CH ₂ =CH	OCHF ₂	H
73	H	OCHF ₂	F
74	CH ₃	OCHF ₂	F
75	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F
76	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F
77	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F
78	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F
79	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F
80	CH ₂ =CH	OCHF ₂	F

Beispiel 81

Schritt 81.1

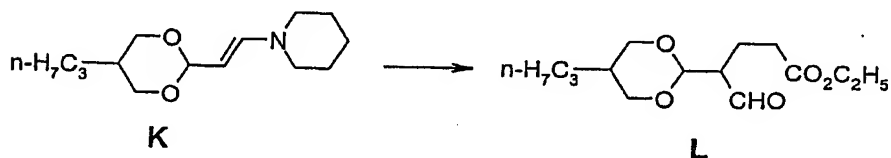
10

0,3 mol 3-Bromacrolein **H** werden mit 0,1 mol Propylpropanediol **G** in 250 ml Toluol mit 2 g p-Toluolsulfonsäure 3 h am Wasserabscheider erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 50 ml 0,1N wässriger Natronlauge versetzt, und nach Extraktion der p-Toluolsulfonsäure wird die organische Phase nach dem Trocknen und Eindampfen mit Toluol über Kieselgel filtriert. Ausbeute an **J**: 69 %.

Schritt 81.2

20

69 mmol des Bromvinyldioxans **J** werden mit 72,5 mmol Piperidin, 103,5 mmol Natrium-tert.-butylat und 0,35 mmol $[\text{PdBr}(\text{P-tert.-butyl}_3)]_2$ in 70 ml THF eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Darauf wird mit 10 g basischem Aluminiumoxid etwa 5 Minuten gerührt und filtriert. Der Rückstand (14,8 g) des gebildeten Enamins **K** wird direkt weiterverarbeitet. Die Darstellung des Enamins erfolgt in Analogie zu der bekannten Methode von J.D. Stambuli et al., Angewandte Chemie 114 (2002) 4940.

Schritt 81.3

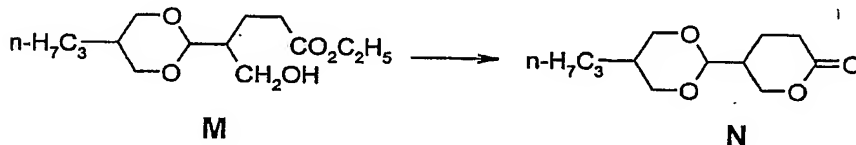
62 mmol des Enamins **K** werden in 50 ml Acetonitril mit 77,5 mmol Acrylsäureethylester in 16 ml Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre bei 5 °C versetzt, 5 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend zum Sieden erhitzt. Nach 36 Stunden Rückfluß wird die Reaktionsmischung bei 50 °C mit 60 mmol Essigsäure in 24 ml Wasser versetzt und 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Ausbeute des Aldehyds **L**: 60%. Die Umsetzung erfolgt in Analogie zu dem Verfahren von G. Stork, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 207.

Schritt 81.4

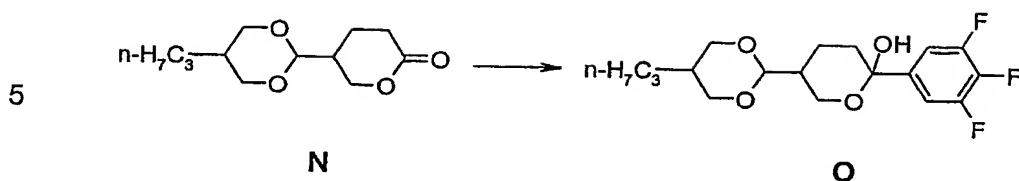


37 mmol des Aldehydesters **L** werden mit 19 mmol Natriumborhydrid in 60 ml Isopropylalkohol 16 h zum Rückfluß erhitzt. Darauf wird im Vakuum weitgehend zum Rückstand eingeeengt, der Rückstand mit Methyl-tert.-butylether überschichtet und mit 1 N HCl digeriert. Die organische Phase liefert nach dem Eindampfen den δ -Hydroxyester **M** (10,3 g), der direkt ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt wird.

Schritt 81.5

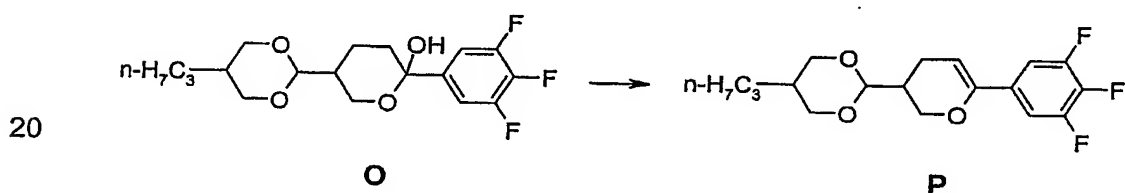


10,3 g des rohen δ -Hydroxyesters **M** werden in 200 ml Toluol gelöst und mit 500 mg p-Toluolsulfonsäure am absteigenden Kühler solange unter Zugabe frischen Toluols destilliert, bis der Siedepunkt des reinen Toluol erreicht ist. Darauf hin wird die Toluolsulfonsäure mit wäßriger Soda-Lösung extrahiert und die Toluol-Phase nach dem Trocknen eingedampft. Der Rückstand wird über Kieselgel filtriert. Ausbeute: 48% des Lactons **N**.

Schritt 81.6

10

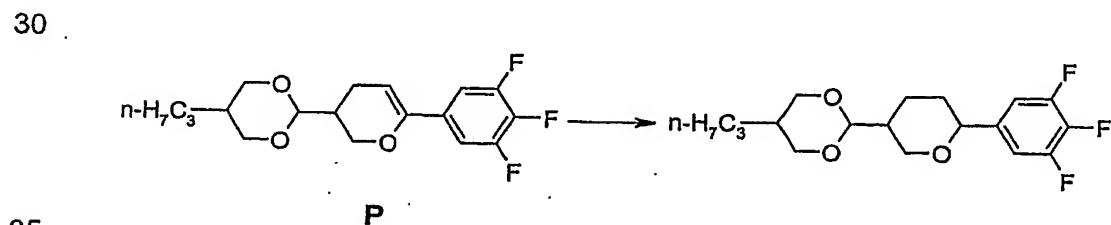
Zu 18 mmol Magnesiumspänen in 5 ml THF wird unter Sieden eine Lösung von 3,8 g 3,4,5-Trifluorbrombenzol in 20 ml THF getropft. Nach dem Auflösen des Magnesiums werden 4,1 g des Lactons **N** zu der erhaltenen Grignard-Lösung gegeben und anschließend 1 h am Rückfluß gehalten. Nach üblicher Aufarbeitung mit gesättigter im Ammoniumchlorid-Lösung wird das Lactol **O** über Kieselgel filtriert. Ausbeute: 82%.

Schritt 81.7

20

25

5,05 g des Lactols **O** werden zusammen mit 2 g Propylpropandiol in Gegenwart von 200 mg p-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider bis zur vollendeten Wasserabscheidung erwärmt. Nach Extraktion der Toluolsulfonsäure und Filtration über Kieselgel wird das Olefin **P** erhalten. Ausbeute: 74%.

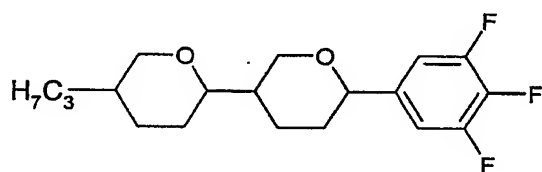
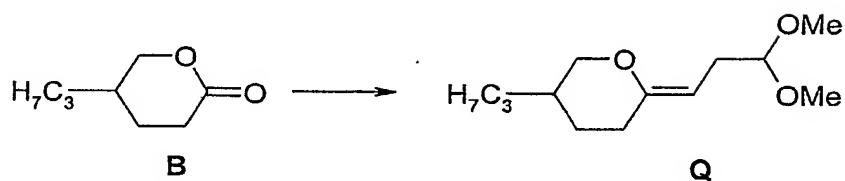
Schritt 81.8

12 mmol des Olefins **P** werden in 100 ml Heptan mit 600 mg 5% Pd/C bis zur vollendeten Wasserstoffaufnahme bei 2 bar und Raumtemperatur hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird der Eindampfrückstand (3,7 g) in Toluol aufgenommen und über Kieselgel filtriert unter
 5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65
 70
 75
 80
 85
 90
 95
 100
 105
 110
 115
 120
 125
 130
 135
 140
 145
 150
 155
 160
 165
 170
 175
 180
 185
 190
 195
 200
 205
 210
 215
 220
 225
 230
 235
 240
 245
 250
 255
 260
 265
 270
 275
 280
 285
 290
 295
 300
 305
 310
 315
 320
 325
 330
 335
 340
 345
 350
 355
 360
 365
 370
 375
 380
 385
 390
 395
 400
 405
 410
 415
 420
 425
 430
 435
 440
 445
 450
 455
 460
 465
 470
 475
 480
 485
 490
 495
 500
 505
 510
 515
 520
 525
 530
 535
 540
 545
 550
 555
 560
 565
 570
 575
 580
 585
 590
 595
 600
 605
 610
 615
 620
 625
 630
 635
 640
 645
 650
 655
 660
 665
 670
 675
 680
 685
 690
 695
 700
 705
 710
 715
 720
 725
 730
 735
 740
 745
 750
 755
 760
 765
 770
 775
 780
 785
 790
 795
 800
 805
 810
 815
 820
 825
 830
 835
 840
 845
 850
 855
 860
 865
 870
 875
 880
 885
 890
 895
 900
 905
 910
 915
 920
 925
 930
 935
 940
 945
 950
 955
 960
 965
 970
 975
 980
 985
 990
 995
 1000
 1005
 1010
 1015
 1020
 1025
 1030
 1035
 1040
 1045
 1050
 1055
 1060
 1065
 1070
 1075
 1080
 1085
 1090
 1095
 1100
 1105
 1110
 1115
 1120
 1125
 1130
 1135
 1140
 1145
 1150
 1155
 1160
 1165
 1170
 1175
 1180
 1185
 1190
 1195
 1200
 1205
 1210
 1215
 1220
 1225
 1230
 1235
 1240
 1245
 1250
 1255
 1260
 1265
 1270
 1275
 1280
 1285
 1290
 1295
 1300
 1305
 1310
 1315
 1320
 1325
 1330
 1335
 1340
 1345
 1350
 1355
 1360
 1365
 1370
 1375
 1380
 1385
 1390
 1395
 1400
 1405
 1410
 1415
 1420
 1425
 1430
 1435
 1440
 1445
 1450
 1455
 1460
 1465
 1470
 1475
 1480
 1485
 1490
 1495
 1500
 1505
 1510
 1515
 1520
 1525
 1530
 1535
 1540
 1545
 1550
 1555
 1560
 1565
 1570
 1575
 1580
 1585
 1590
 1595
 1600
 1605
 1610
 1615
 1620
 1625
 1630
 1635
 1640
 1645
 1650
 1655
 1660
 1665
 1670
 1675
 1680
 1685
 1690
 1695
 1700
 1705
 1710
 1715
 1720
 1725
 1730
 1735
 1740
 1745
 1750
 1755
 1760
 1765
 1770
 1775
 1780
 1785
 1790
 1795
 1800
 1805
 1810
 1815
 1820
 1825
 1830
 1835
 1840
 1845
 1850
 1855
 1860
 1865
 1870
 1875
 1880
 1885
 1890
 1895
 1900
 1905
 1910
 1915
 1920
 1925
 1930
 1935
 1940
 1945
 1950
 1955
 1960
 1965
 1970
 1975
 1980
 1985
 1990
 1995
 2000
 2005
 2010
 2015
 2020
 2025
 2030
 2035
 2040
 2045
 2050
 2055
 2060
 2065
 2070
 2075
 2080
 2085
 2090
 2095
 2100
 2105
 2110
 2115
 2120
 2125
 2130
 2135
 2140
 2145
 2150
 2155
 2160
 2165
 2170
 2175
 2180
 2185
 2190
 2195
 2200
 2205
 2210
 2215
 2220
 2225
 2230
 2235
 2240
 2245
 2250
 2255
 2260
 2265
 2270
 2275
 2280
 2285
 2290
 2295
 2300
 2305
 2310
 2315
 2320
 2325
 2330
 2335
 2340
 2345
 2350
 2355
 2360
 2365
 2370
 2375
 2380
 2385
 2390
 2395
 2400
 2405
 2410
 2415
 2420
 2425
 2430
 2435
 2440
 2445
 2450
 2455
 2460
 2465
 2470
 2475
 2480
 2485
 2490
 2495
 2500
 2505
 2510
 2515
 2520
 2525
 2530
 2535
 2540
 2545
 2550
 2555
 2560
 2565
 2570
 2575
 2580
 2585
 2590
 2595
 2600
 2605
 2610
 2615
 2620
 2625
 2630
 2635
 2640
 2645
 2650
 2655
 2660
 2665
 2670
 2675
 2680
 2685
 2690
 2695
 2700
 2705
 2710
 2715
 2720
 2725
 2730
 2735
 2740
 2745
 2750
 2755
 2760
 2765
 2770
 2775
 2780
 2785
 2790
 2795
 2800
 2805
 2810
 2815
 2820
 2825
 2830
 2835
 2840
 2845
 2850
 2855
 2860
 2865
 2870
 2875
 2880
 2885
 2890
 2895
 2900
 2905
 2910
 2915
 2920
 2925
 2930
 2935
 2940
 2945
 2950
 2955
 2960
 2965
 2970
 2975
 2980
 2985
 2990
 2995
 3000
 3005
 3010
 3015
 3020
 3025
 3030
 3035
 3040
 3045
 3050
 3055
 3060
 3065
 3070
 3075
 3080
 3085
 3090
 3095
 3100
 3105
 3110
 3115
 3120
 3125
 3130
 3135
 3140
 3145
 3150
 3155
 3160
 3165
 3170
 3175
 3180
 3185
 3190
 3195
 3200
 3205
 3210
 3215
 3220
 3225
 3230
 3235
 3240
 3245
 3250
 3255
 3260
 3265
 3270
 3275
 3280
 3285
 3290
 3295
 3300
 3305
 3310
 3315
 3320
 3325
 3330
 3335
 3340
 3345
 3350
 3355
 3360
 3365
 3370
 3375
 3380
 3385
 3390
 3395
 3400
 3405
 3410
 3415
 3420
 3425
 3430
 3435
 3440
 3445
 3450
 3455
 3460
 3465
 3470
 3475
 3480
 3485
 3490
 3495
 3500
 3505
 3510
 3515
 3520
 3525
 3530
 3535
 3540
 3545
 3550
 3555
 3560
 3565
 3570
 3575
 3580
 3585
 3590
 3595
 3600
 3605
 3610
 3615
 3620
 3625
 3630
 3635
 3640
 3645
 3650
 3655
 3660
 3665
 3670
 3675
 3680
 3685
 3690
 3695
 3700
 3705
 3710
 3715
 3720
 3725
 3730
 3735
 3740
 3745
 3750
 3755
 3760
 3765
 3770
 3775
 3780
 3785
 3790
 3795
 3800
 3805
 3810
 3815
 3820
 3825
 3830
 3835
 3840
 3845
 3850
 3855
 3860
 3865
 3870
 3875
 3880
 3885
 3890
 3895
 3900
 3905
 3910
 3915
 3920
 3925
 3930
 3935
 3940
 3945
 3950
 3955
 3960
 3965
 3970
 3975
 3980
 3985
 3990
 3995
 4000
 4005
 4010
 4015
 4020
 4025
 4030
 4035
 4040
 4045
 4050
 4055
 4060
 4065
 4070
 4075
 4080
 4085
 4090
 4095
 4100
 4105
 4110
 4115
 4120
 4125
 4130
 4135
 4140
 4145
 4150
 4155
 4160
 4165
 4170
 4175
 4180
 4185
 4190
 4195
 4200
 4205
 4210
 4215
 4220
 4225
 4230
 4235
 4240
 4245
 4250
 4255
 4260
 4265
 4270
 4275
 4280
 4285
 4290
 4295
 4300
 4305
 4310
 4315
 4320
 4325
 4330
 4335
 4340
 4345
 4350
 4355
 4360
 4365
 4370
 4375
 4380
 4385
 4390
 4395
 4400
 4405
 4410
 4415
 4420
 4425
 4430
 4435
 4440
 4445
 4450
 4455
 4460
 4465
 4470
 4475
 4480
 4485
 4490
 4495
 4500
 4505
 4510
 4515
 4520
 4525
 4530
 4535
 4540
 4545
 4550
 4555
 4560
 4565
 4570
 4575
 4580
 4585
 4590
 4595
 4600
 4605
 4610
 4615
 4620
 4625
 4630
 4635
 4640
 4645
 4650
 4655
 4660
 4665
 4670
 4675
 4680
 4685
 4690
 4695
 4700
 4705
 4710
 4715
 4720
 4725
 4730
 4735
 4740
 4745
 4750
 4755
 4760
 4765
 4770
 4775
 4780
 4785
 4790
 4795
 4800
 4805
 4810
 4815
 4820
 4825
 4830
 4835
 4840
 4845
 4850
 4855
 4860
 4865
 4870
 4875
 4880
 4885
 4890
 4895
 4900
 4905
 4910
 4915
 4920
 4925
 4930
 4935
 4940
 4945
 4950
 4955
 4960
 4965
 4970
 4975
 4980
 4985
 4990
 4995
 5000
 5005
 5010
 5015
 5020
 5025
 5030
 5035
 5040
 5045
 5050
 5055
 5060
 5065
 5070
 5075
 5080
 5085
 5090
 5095
 5100
 5105
 5110
 5115
 5120
 5125
 5130
 5135
 5140
 5145
 5150
 5155
 5160
 5165
 5170
 5175
 5180
 5185
 5190
 5195
 5200
 5205
 5210
 5215
 5220
 5225
 5230
 5235
 5240
 5245
 5250
 5255
 5260
 5265
 5270
 5275
 5280
 5285
 5290
 5295
 5300
 5305
 5310
 5315
 5320
 5325
 5330
 5335
 5340
 5345
 5350
 5355
 5360
 5365
 5370
 5375
 5380
 5385
 5390
 5395
 5400
 5405
 5410
 5415
 5420
 5425
 5430
 5435
 5440
 5445
 5450
 5455
 5460
 5465
 5470
 5475
 5480
 5485
 5490
 5495
 5500
 5505
 5510
 5515
 5520
 5525
 5530
 5535
 5540
 5545
 5550
 5555
 5560
 5565
 5570
 5575
 5580
 5585
 5590
 5595
 5600
 5605
 5610
 5615
 5620
 5625
 5630
 5635
 5640
 5645
 5650
 5655
 5660
 5665
 5670
 5675
 5680
 5685
 5690
 5695
 5700
 5705
 5710
 5715
 5720
 5725
 5730
 5735
 5740
 5745
 5750
 5755
 5760
 5765
 5770
 5775
 5780
 5785
 5790
 5795
 5800
 5805
 5810
 5815
 5820
 5825
 5830
 5835
 5840
 5845
 5850
 5855
 5860
 5865
 5870
 5875
 5880
 5885
 5890
 5895
 5900
 5905
 5910
 5915
 5920
 5925
 5930
 5935
 5940
 5945
 5950
 5955
 5960
 5965
 5970
 5975
 5980
 5985
 5990
 5995
 6000
 6005
 6010
 6015
 6020
 6025
 6030
 6035
 6040
 6045
 6050
 6055
 6060
 6065
 6070
 6075
 6080
 6085
 6090
 6095
 6100
 6105
 6110
 6115
 6120
 6125
 6130
 6135
 6140
 6145
 6150
 6155
 6160
 6165
 6170
 6175
 6180
 6185
 6190
 6195
 6200
 6205
 6210
 6215
 6220
 6225
 6230
 6235
 6240
 6245
 6250
 6255
 6260
 6265
 6270
 6275
 6280
 6285
 6290
 6295
 6300
 6305
 6310
 6315
 6320
 6325
 6330
 6335
 6340
 6345
 6350
 6355
 6360
 6365
 6370
 6375
 6380
 6385
 6390
 6395
 6400
 6405
 6410
 6415
 6420
 6425
 6430
 6435
 6440
 6445
 6450
 6455
 6460
 6465
 6470
 6475
 6480
 6485
 6490
 6495
 6500
 6505
 6510
 6515
 6520
 6525
 6530
 6535
 6540
 6545
 6550
 6555
 6560
 6565
 6570
 6575
 6580
 6585
 6590
 6595
 6600
 6605
 6610
 6615
 6620
 6625
 6630
 6635
 6640
 6645
 6650
 6655
 6660
 6665
 6670
 6675
 6680
 6685
 6690
 6695
 6700
 6705
 6710
 6715
 6720
 6725
 6730
 6735
 6740
 6745
 6750
 6755
 6760
 6765
 6770
 6775
 6780
 6785
 6790
 6795
 6800
 6805
 6810
 6815
 6820
 6825
 6830
 6835
 6840
 6845
 6850
 6855
 6860
 6865
 6870
 6875
 6880
 6885
 6890
 6

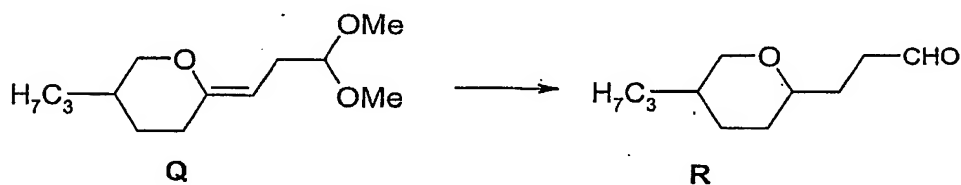
	Beispiel	R ¹¹	X ¹¹	L ¹¹
5	87	n-C ₅ H ₁₁	F	H
	88	n-C ₆ H ₁₃	F	H
	89	CH ₂ =CH	F	H
	90	H	F	F
	91	CH ₃	F	F
10	92	C ₂ H ₅	F	F
	93	n-C ₄ H ₉	F	F
	94	n-C ₅ H ₁₁	F	F
	95	n-C ₆ H ₁₃	F	F
	96	CH ₂ =CH	F	F
15	97	H	Cl	H
	98	CH ₃	Cl	H
	99	C ₂ H ₅	Cl	H
	100	n-C ₃ H ₇	Cl	H
	101	n-C ₄ H ₉	Cl	H
20	102	n-C ₅ H ₁₁	Cl	H
	103	n-C ₆ H ₁₃	Cl	H
	104	CH ₂ =CH	Cl	H
	105	H	Cl	F
	106	CH ₃	Cl	F
25	107	C ₂ H ₅	Cl	F
	108	n-C ₃ H ₇	Cl	F
	109	n-C ₄ H ₉	Cl	F
	110	n-C ₅ H ₁₁	Cl	F
	111	n-C ₆ H ₁₃	Cl	F
30	112	CH ₂ =CH	Cl	F
	113	H	CF ₃	H
	114	CH ₃	CF ₃	H
	115	C ₂ H ₅	CF ₃	H
	116	n-C ₃ H ₇	CF ₃	H
35	117	n-C ₄ H ₉	CF ₃	H
	118	n-C ₅ H ₁₁	CF ₃	H
	119	n-C ₆ H ₁₃	CF ₃	H
	120	CH ₂ =CH	CF ₃	H
	121	H	CF ₃	F

	Beispiel	R ¹¹	X ¹¹	L ¹¹
5	122	CH ₃	CF ₃	F
	123	C ₂ H ₅	CF ₃	F
	124	n-C ₃ H ₇	CF ₃	F
	125	n-C ₄ H ₉	CF ₃	F
	126	n-C ₅ H ₁₁	CF ₃	F
	127	n-C ₆ H ₁₃	CF ₃	F
10	128	CH ₂ =CH	CF ₃	F
	129	H	OCF ₃	H
	130	CH ₃	OCF ₃	H
	131	C ₂ H ₅	OCF ₃	H
15	132	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	H
	133	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	H
	134	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	H
	135	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	H
	136	CH ₂ =CH	OCF ₃	H
	137	H	OCF ₃	F
20	138	CH ₃	OCF ₃	F
	139	C ₂ H ₅	OCF ₃	F
	140	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	F
	141	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	F
	142	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	F
25	143	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	F
	144	CH ₂ =CH	OCF ₃	F
	145	H	OCHF ₂	H
	146	CH ₃	OCHF ₂	H
	147	C ₂ H ₅	OCHF ₂	H
30	148	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	H
	149	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	H
	150	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	H
	151	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	H
	152	CH ₂ =CH	OCHF ₂	H
35	153	H	OCHF ₂	F
	154	CH ₃	OCHF ₂	F
	155	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F
	156	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F

Beispiel	R ¹¹	X ¹¹	L ¹¹
157	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F
158	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F
159	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F
160	CH ₂ =CH	OCHF ₂	F

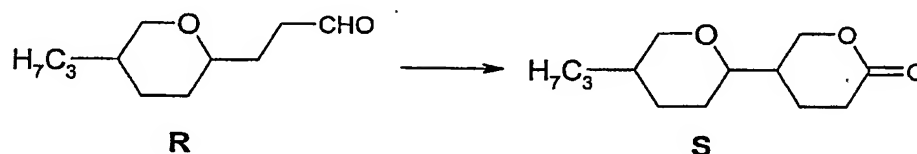
Beispiel 161**Schritt 161.1**

Eine Lösung von 271 mmol (CF₃CH₂O)₂OPCH₂CH(OMe)₂ in 800 ml THF wird bei 0 °C portionsweise mit 271 mmol NaH versetzt. Nach dem Ende der Gasentwicklung werden 271 mmol **B** hinzugegeben. Man rührt dann 18 h bei 35 °C. Die Mischung wird wie üblich wässrig aufgearbeitet und das Rohprodukt **Q** (farbloses Öl) direkt weiterverarbeitet. Ausbeute: 78%.

Schritt 161.2

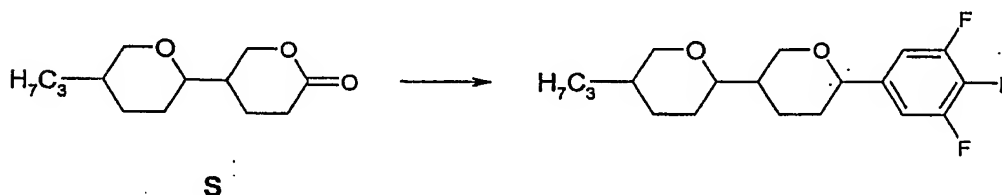
180 mmol **Q** werden in 500 ml THF gelöst und in Gegenwart von 3 g 5% Pd-C bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme hydriert. Man filtriert und rotiert ein. Das Rohprodukt wird in 500 ml Toluol und 500 ml Ameisensäure aufgenommen und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird wie üblich wäßrig aufgearbeitet. Das Rohprodukt **R** wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Farbloses Öl. Ausbeute: 67%.

Schritt 161.3



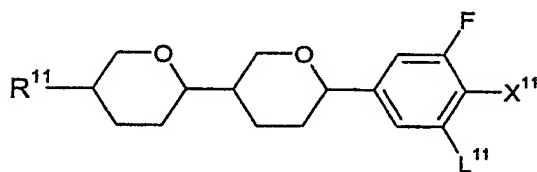
Eine Mischung von 100 mmol **R**, 130 mmol Acrylsäuremethylester, 30 mmol Diethyltrimethylsilan und 300 ml Acetonitril wird 18 h zum Sieden erhitzt. Man rotiert die Mischung ein, versetzt dann mit 10 ml Eisessig und 20 ml Wasser und erhitzt 18 h zum Rückfluß. Man arbeitet wie üblich wäßrig auf und reinigt das Rohprodukt chromatographisch. Eine Lösung des Aldehyds in iso-Propanol wird bei 0 °C mit 50 mmol NaBH₄ versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird wie üblich mit HCl vorsichtig angesäuert und wäßrig aufgearbeitet. Eine Lösung des rohen Alkohols in 500 ml Toluol wird unter Zusatz von 5 mmol p-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider zum Rückfluß erhitzt, bis sich kein Methanol mehr abscheidet. Man arbeitet wie üblich wäßrig auf und reinigt durch Chromatographie. Gelbliches Öl. Ausbeute: 22%.

Schritt 161.3



Eine Lösung von 50 mmol 3,4,5-Trifluorbrombenzol in 100 ml Diethylether wird bei -50 °C tropfenweise mit 50 mmol Butyllithium (15% in Hexan) versetzt. Dann tropft man eine Lösung von 45 mmol **S** in 30 ml Diethylether bei dieser Temperatur zu, rührt 30 min nach, läßt auf 0 °C kommen und arbeitet wäßrig auf. Das Rohprodukt (51 g) wird in 200 ml CH₂Cl₂ gelöst und bei -75 °C mit 150 mmol Triethylsilan versetzt. Man tropft 150 mmol Bortrifluorid-Etherat zu, wobei die Temperatur nicht über -70 °C steigen darf. Danach läßt man auf -10 °C kommen, hydrolysiert mit ges. NaHCO₃-Lösung und arbeitet wie üblich auf. Das Produkt wird chromatographiert und umkristallisiert. Ausbeute: 61%.

Analog zu Beispiel 161 werden die folgenden Verbindungen der Formel



hergestellt:

Beispiel	R ¹¹	X ¹¹	L ¹¹
162	H	F	H
163	CH ₃	F	H
164	C ₂ H ₅	F	H
165	n-C ₃ H ₇	F	H
166	n-C ₄ H ₉	F	H
167	n-C ₆ H ₁₁	F	H
168	n-C ₈ H ₁₃	F	H
169	CH ₂ =CH	F	H
170	H	F	F
171	CH ₃	F	F
172	C ₂ H ₅	F	F
173	n-C ₄ H ₉	F	F
174	n-C ₆ H ₁₁	F	F
175	n-C ₈ H ₁₃	F	F
176	CH ₂ =CH	F	F

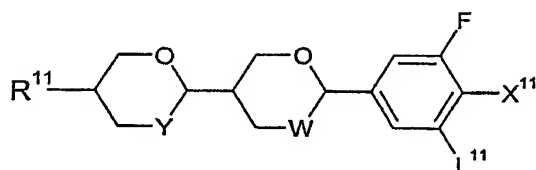
	Beispiel	R ¹¹	X ¹¹	L ¹¹
5	177	H	Cl	H
	178	CH ₃	Cl	H
	179	C ₂ H ₅	Cl	H
	180	n-C ₃ H ₇	Cl	H
	181	n-C ₄ H ₉	Cl	H
10	182	n-C ₅ H ₁₁	Cl	H
	183	n-C ₆ H ₁₃	Cl	H
	184	CH ₂ =CH	Cl	H
	185	H	Cl	F
	186	CH ₃	Cl	F
15	187	C ₂ H ₅	Cl	F
	188	n-C ₃ H ₇	Cl	F
	189	n-C ₄ H ₉	Cl	F
	190	n-C ₅ H ₁₁	Cl	F
	191	n-C ₆ H ₁₃	Cl	F
20	192	CH ₂ =CH	Cl	F
	193	H	CF ₃	H
	194	CH ₃	CF ₃	H
	195	C ₂ H ₅	CF ₃	H
	196	n-C ₃ H ₇	CF ₃	H
25	197	n-C ₄ H ₉	CF ₃	H
	198	n-C ₅ H ₁₁	CF ₃	H
	199	n-C ₆ H ₁₃	CF ₃	H
	200	CH ₂ =CH	CF ₃	H
	201	H	CF ₃	F
30	202	CH ₃	CF ₃	F
	203	C ₂ H ₅	CF ₃	F
	204	n-C ₃ H ₇	CF ₃	F
	205	n-C ₄ H ₉	CF ₃	F
	206	n-C ₅ H ₁₁	CF ₃	F
35	207	n-C ₆ H ₁₃	CF ₃	F
	208	CH ₂ =CH	CF ₃	F
	209	H	OCF ₃	H
	210	CH ₃	OCF ₃	H
	211	C ₂ H ₅	OCF ₃	H

	Beispiel	R ¹¹	X ¹¹	L ¹¹
5	212	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	H
	213	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	H
	214	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	H
	215	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	H
	216	CH ₂ =CH	OCF ₃	H
10	217	H	OCF ₃	F
	218	CH ₃	OCF ₃	F
	219	C ₂ H ₅	OCF ₃	F
	220	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	F
	221	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	F
15	222	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	F
	223	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	F
	224	CH ₂ =CH	OCF ₃	F
	225	H	OCHF ₂	H
	226	CH ₃	OCHF ₂	H
20	227	C ₂ H ₅	OCHF ₂	H
	228	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	H
	229	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	H
	230	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	H
	231	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	H
25	232	CH ₂ =CH	OCHF ₂	H
	233	H	OCHF ₂	F
	234	CH ₃	OCHF ₂	F
	235	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F
	236	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F
30	237	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F
	238	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F
	239	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F
	240	CH ₂ =CH	OCHF ₂	F

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel I,

5



10

wobei

15

R^{11} H, einen unsubstituierten oder mit Halogen einfach oder mehrfach substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;

20

X^{11} F, Cl, $-CN$, $-NCS$, SF_5 , Fluoralkyl oder Fluoralkoxy mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen oder Fluoralkenyl oder Fluoralkenyloxy mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet;

25

L^{11} H oder F bedeutet; und

Y für O und W für CH_2 oder Y für CH_2 und W für O oder Y und W beide für CH_2 stehen.

30

2. Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass L^{11} F bedeutet.

3. Verbindung gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

35

R^{11} einen geradkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 7 Kohlenstoffatomen bedeutet.

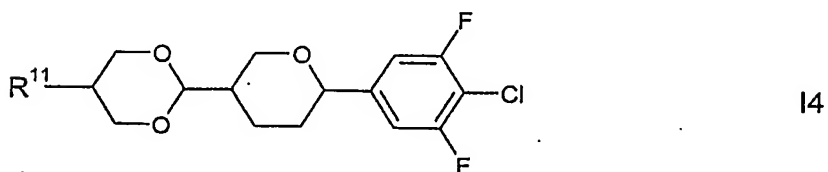
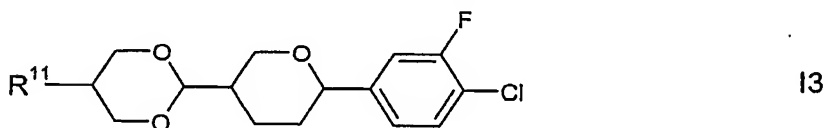
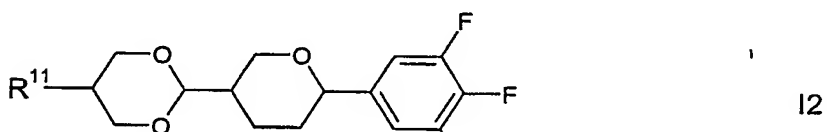
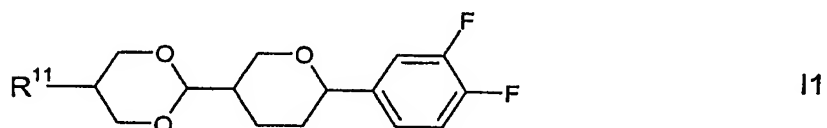
4. Verbindung gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass X^{11} F, Cl, -CN, OCF_3 oder $OCHF_2$ bedeutet.

5. Verbindung gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Y für O und W für CH_2 stehen.

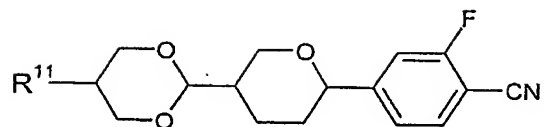
6. Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Y für CH_2 und W für O stehen.

7. Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Y und W beide für CH_2 stehen.

8. Verbindung gemäß Anspruch 1, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen der Formeln I1 bis I30:

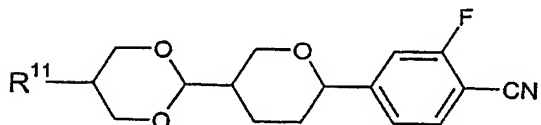


5

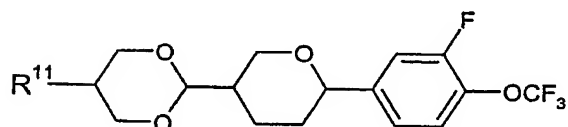


I5

10

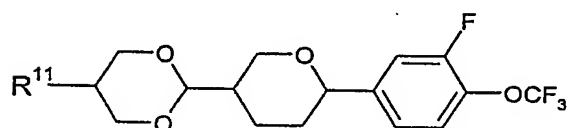


I6



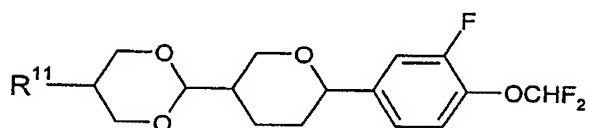
I7

15

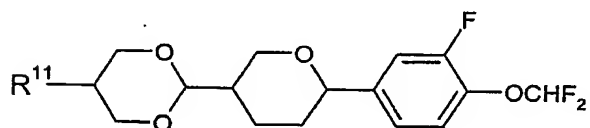


I8

20

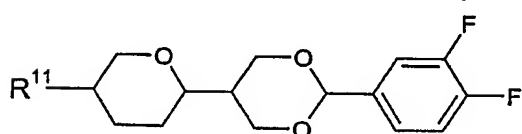


I9



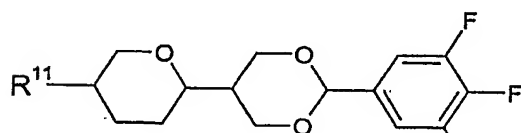
I10

25



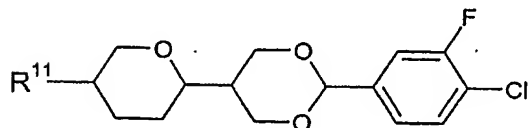
I11

30

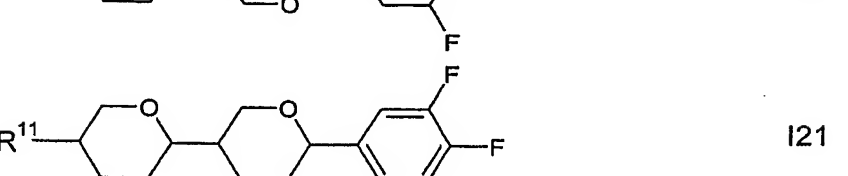
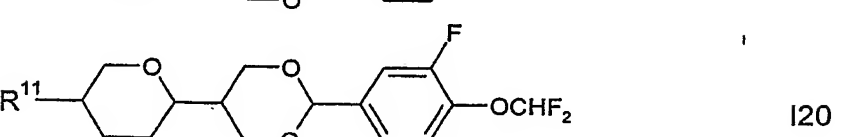
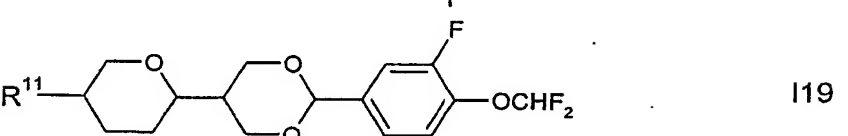
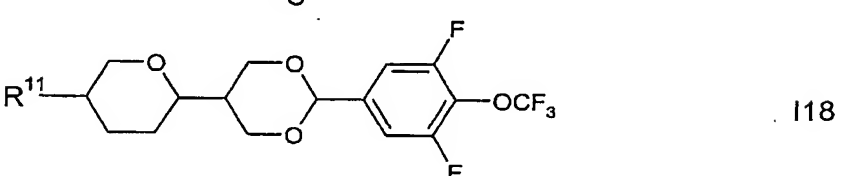
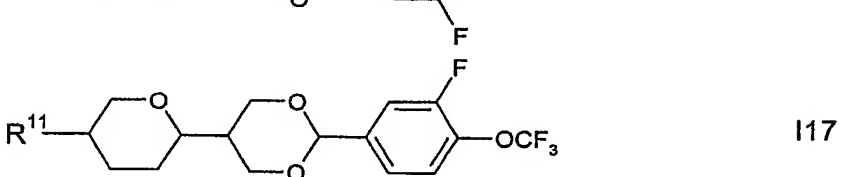
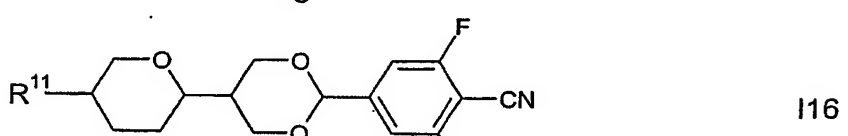
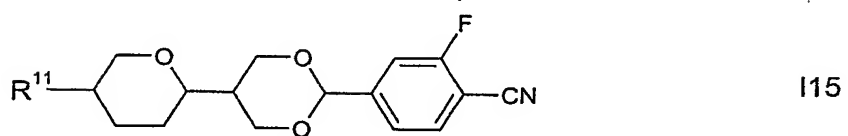
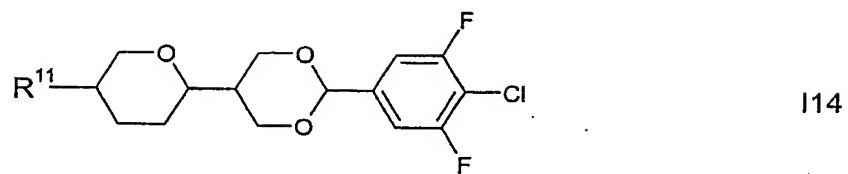


I12

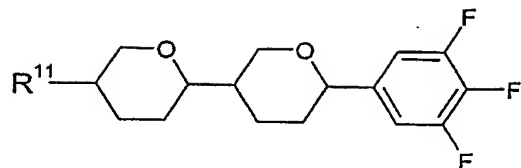
35



I13

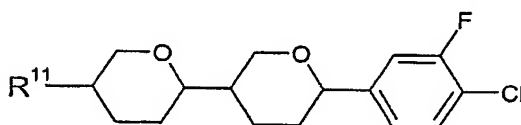


5

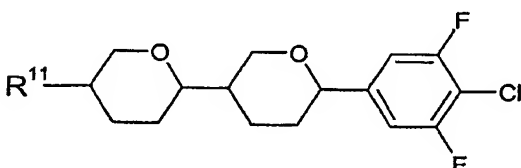


I22

10

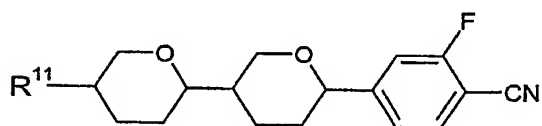


I23



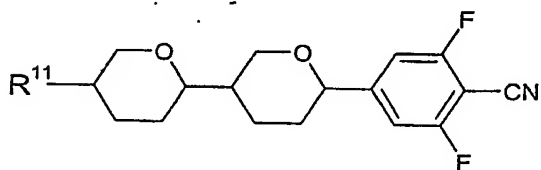
I24

15



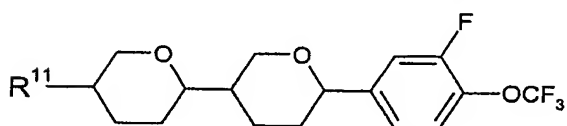
I25

20

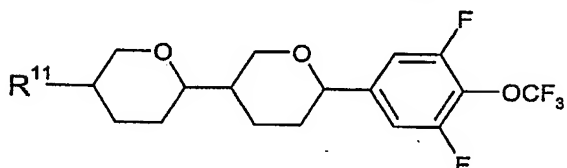


I26

25

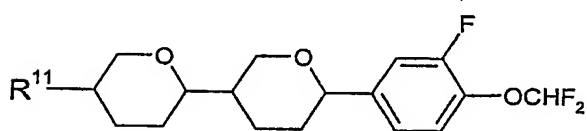


I27



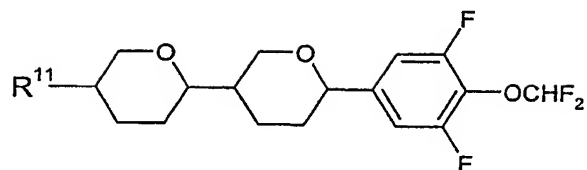
I28

30



I29

35



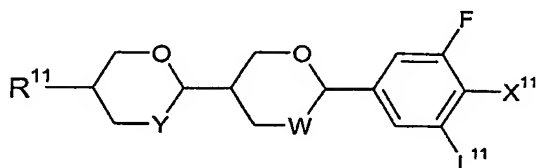
130

wobei R¹¹ wie in Anspruch 1 oder 3 definiert ist.

9. Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Komponenten in einem flüssigkristallinen Medium.
10. Flüssigkristallines Medium mit wenigstens zwei mesogenen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens eine Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 enthält.
11. Verwendung des flüssigkristallinen Mediums gemäß Anspruch 10 für elektrooptische Zwecke.
12. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige enthaltend ein flüssigkristallines Medium gemäß Anspruch 10.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I,



10 wobei R¹¹, X¹¹, L¹¹, Y und W wie in Anspruch 1 definiert sind,
sowie ihre Verwendung in flüssigkristallinen Medien, flüssigkristalline
Medien enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I und
elektrooptische Anzeigen enthaltend ein solches flüssigkristallines
Medium.

15

20

25

30

35